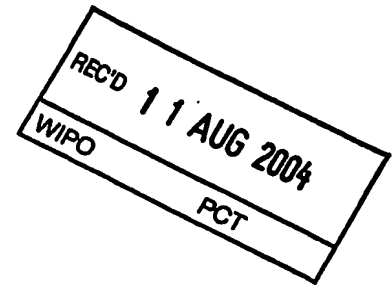


**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 103 31 785.6

**Anmeldetag:** 11. Juli 2003

**Anmelder/Inhaber:** H.C. Starck GmbH, 38642 Goslar/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung feiner Metall-,  
Legierungs- und Verbundpulver

**IPC:** B 22 F 9/04

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 23. April 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag

Aourks

**Verfahren zur Herstellung feiner Metall-, Legierungs- und Verbundpulver**

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Metall-, Legierungs- oder Verbundpulvern mit einem mittleren Partikeldurchmesser D50 von höchstens 25 µm, wobei zunächst ein Ausgangspulver zu plättchenförmigen Partikeln umgeformt und diese dann in Gegenwart von Mahlhilfsmitteln zerkleinert werden, und so erhältliche Metall-, Legierungs- oder Verbundpulver.

10 Für die Herstellung von Metall- und Legierungspulvern sind zahlreiche metallurgische oder chemische Verfahren bekannt. Sollen feine Pulver hergestellt werden, beginnen die bekannten Verfahren häufig mit dem Aufschmelzen eines Metalls oder einer Legierung.

15 Sofern die Zerteilung der Schmelze über eine Verdüsung erfolgt, bilden sich die Pulverpartikel direkt aus den erzeugten Schmelzetröpfchen durch Erstarrung. Je nach Art der Abkühlung (Behandlung mit Luft, Inertgas, Wasser), den verwendeten verfahrenstechnischen Parametern, etwa der Düsengeometrie, Gasgeschwindigkeit, Gastemperatur oder des Düsenwerkstoffs, sowie den werkstofflichen Parametern der  
20 Schmelze, wie Schmelz- und Erstarrungspunkt, Erstarrungsverhalten, Viskosität, chemische Zusammensetzung und Reaktivität mit den Prozessmedien, ergeben sich eine Vielzahl von Möglichkeiten, aber auch Einschränkungen des Verfahrens (W. Schatt, K.-P. Wieters in „Powder Metallurgy – Processing and Materials“, EPMA European Powder Metallurgy Association, 1997, 10-23).

25 Da die Pulverherstellung mittels Verdüsung von besonderer technischer und wirtschaftlicher Bedeutung ist, haben sich verschiedene Verdüskonzepte etabliert. Je nach geforderten Pulvereigenschaften, wie Teilchengröße, Teilchengrößenverteilung, Teilchenmorphologie, Verunreinigungen, und Eigenschaften der zu verdüsenden  
30 Schmelzen, wie Schmelzpunkt oder Reaktivität, sowie den tolerierbaren Kosten, werden bestimmte Verfahren ausgewählt. Dennoch ergeben sich in wirtschaftlicher

und technischer Hinsicht oftmals Grenzen, ein bestimmtes Eigenschaftsprofil der Pulver (Teilchengrößenverteilungen, Verunreinigungsgehalte, Ausbeute an „Zielkorn“, Morphologie, Sinteraktivität u.a.) zu vertretbaren Kosten zu erreichen (W. Schatt, K.-P. Wieters in „Powder Metallurgy – Processing and Materials“, EPMA European Powder Metallurgy Association, 1997, 10-23).

Die Pulverherstellung mittels Verdüsen hat vor allem den Nachteil, dass große Mengen an Energie und Verdüsungsgas eingesetzt werden müssen, was dieses Vorgehen sehr kostspielig macht. Insbesondere die Herstellung feiner Pulver aus hochschmelzenden Legierungen mit einem Schmelzpunkt  $> 1400^{\circ}\text{C}$  ist wenig wirtschaftlich, weil einerseits der hohe Schmelzpunkt einen sehr hohen Energieeintrag zur Herstellung der Schmelze bedingt, und andererseits der Gasverbrauch mit abnehmender gewünschter Partikelgröße stark ansteigt. Zudem ergeben sich oft Schwierigkeiten, wenn wenigstens ein Legierungselement eine hohe Sauerstoffaffinität besitzt. Durch den Einsatz speziell entwickelter Düsen können Kostenvorteile bei der Herstellung besonders feiner Legierungspulver erreicht werden.

Neben der Partikelerzeugung durch Verdüsung werden häufig auch andere einstufige schmelzmetallurgische Verfahren genutzt, wie das sogenannte „melt-spinning“, d.h. das Abgießen einer Schmelze auf eine gekühlte Walze, wodurch ein dünnes, in der Regel leicht zerkleinerbares Band entsteht oder die sogenannte „Tiegel-Schmelz-Extraktion“, d.h. das Eintauchen einer gekühlten, profilierten schnell drehenden Walze in eine Metallschmelze, wobei Partikel oder Fasern gewonnen werden.

Eine weitere wichtige Variante der Pulvererzeugung ist der chemische Weg über Reduktion von Metalloxiden oder Metallsalzen. Die Gewinnung von Legierungspulvern ist auf diesem Wege jedoch nicht möglich (W. Schatt, K.-P. Wieters in „Powder Metallurgy – Processing and Materials“, EPMA European Powder Metallurgy Association, 1997, 23-30).

Extrem feine Partikel, die Partikelgrößen unterhalb eines Mikrometers aufweisen, können auch durch die Kombination von Verdampfungs- und Kondensationsprozessen von Metallen und Legierungen, sowie über Gasphasenreaktionen erzeugt werden (W. Schatt, K.-P. Wieters in „Powder Metallurgy – Processing and Materials“, EPMA European Powder Metallurgy Association, 1997, 39-41). Diese Verfahren sind jedoch technisch sehr aufwendig.

10 Erfolgt die Abkühlung der Schmelze in einem größeren Volumen/Block, werden mechanische Verfahrensschritte der Grob-, Fein- und Feinstzerkleinerung erforderlich, um pulvermetallurgisch verarbeitbares Metall- oder Legierungspulver herzustellen. Eine Übersicht zur mechanischen Pulvererzeugung geben W. Schatt, K.-P. Wieters in „Powder Metallurgy – Processing and Materials“, EPMA European Powder Metallurgy Association, 1997, 5-47.

15 Die mechanische Zerkleinerung, insbesondere in Mühlen, als die älteste Methode der Partikelgrößeneinstellung, ist aus technischer Sicht sehr vorteilhaft, weil sie wenig aufwendig und auf eine Vielzahl von Materialien anwendbar ist. Sie stellt jedoch bestimmte Forderungen an das Aufgabegut, beispielsweise hinsichtlich Größe der Stücke und Sprödigkeit des Materials. Zudem lässt sich die Zerkleinerung nicht beliebig fortsetzen. Vielmehr bildet sich ein Mahlgleichgewicht aus, das sich auch 20 einstellt, wenn man den Mahlvorgang mit feineren Pulvern beginnt. Die konventionellen Mahlprozesse werden dann modifiziert, wenn die physikalischen Grenzen der Zerkleinerbarkeit für das jeweilige Mahlgut erreicht sind, und bestimmte Phänomene, wie beispielsweise Versprödung bei tiefen Temperaturen oder die 25 Wirkung von Mahlhilfsmitteln das Mahlverhalten bzw. die Zerkleinerbarkeit verbessern.

Eine in vielen Fällen besonders geeignete Methode der Fein-Zerkleinerung von relativ sprödem vorzerkleinertem Material arbeitet nach dem Konzept der Gas- 30 Gegen-Strahlmühle, für die es zahlreiche kommerzielle Anbieter gibt, z.B. die Firma Hosokawa-Alpine oder die Firma Netzsch-Condux. Diese Methode ist weit verbreitet

und bietet insbesondere bei spröden Werkstoffen in technischer (geringe Verunreinigungen, autogenes Mahlen) und wirtschaftlicher Hinsicht erhebliche Vorteile gegenüber konventionellen Mühlen mit rein mechanischer Zerkleinerung, wie etwa Kugelmühlen oder Rührwerkskugelmühlen. Strahlmühlen erreichen ihre technischen und damit auch wirtschaftlichen Grenzen bei der Zerkleinerung von duktilen Ausgangspulvern, das heißt schwer zerkleinerbaren Werkstoffen und geringen Zielkorngrößen. Dies wird durch die abnehmende kinetische Energie, der sich im Gasstrahl selbst zerkleinernden Pulverpartikel erklärt. Da die kinetische Energie der Pulverteilchen nur über das Trägergas aufzubringen ist, steigt der spezifische Energiebedarf bei der Feinstzerkleinerung in wirtschaftlich unzumutbare Bereiche und ist im Falle von Pulvern mit hoher Duktilität praktisch nicht anwendbar. Die Sinteraktivität dieser so zerkleinerten Pulver entspricht außerdem nicht der Sinteraktivität von mittels herkömmlichem Mahlen hergestellten Pulverteilchen.

Sehr feine Partikel lassen sich beispielsweise durch Kombination von Mahlschritten mit Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen, einschließlich der Kombination der Reaktionsprodukte zu der gewünschten Phasenzusammensetzung des Pulvers erhalten (I.R. Harris, C. Noble, T. Bailey, Journal of the Less-Common Metals, 106 (1985), L1-L4). Dieses Verfahren ist jedoch auf Legierungen beschränkt, die Elemente enthalten, die stabile Hydride bilden können. Auf diese Weise gelingt es, mechanische Einflüsse auf die Zerkleinerung in Form von Gitterstörungen oder anderen Defekten weitgehend zu vermeiden. Dies ist insbesondere dann von Bedeutung, wenn die funktionellen Eigenschaften der Pulverpartikel, z.B. die Kristallite, die Eigenschaften des Pulverproduktes maßgeblich beeinflussen, wie z.B. bei NdFeB-Dauermagneten.

Die genannten Verfahren stoßen immer dann an ihre Grenzen, wenn es darum geht, sehr feine Pulver duktiler Metalle oder Legierungen zu erzeugen, die sowohl hohe Reaktivität gegenüber Sauerstoff, wie auch hohe Sinteraktivitäten aufweisen.

Zur Herstellung solcher Produkte wurde der Coldstream-Prozess entwickelt, bei dem tiefgekühlte metallische Partikel mit extrem hoher Geschwindigkeit von bis zu 1 Mach über eine Venturi-Düse auf eine gekühlte Platte geschleudert werden. So ist es angeblich möglich, ein Produkt mit einer Partikelgröße zwischen 5 und 10  $\mu\text{m}$  zu erzeugen (W. Schatt, K.-P. Wieters in „Powder Metallurgy – Processing and Materials“, EPMA European Powder Metallurgy Association, 1997, 9-10). Die Notwendigkeit, die Ausgangspulver bis auf Schallgeschwindigkeit zu beschleunigen, bedingt einen extrem hohen Energieaufwand bei diesem Verfahren. Darüber hinaus dürften Abrasionsprobleme auftreten und aufgrund der Wechselwirkung von Partikeln und Gegenplatte kritische Verunreinigungen ins Mahlgut eingetragen werden.

Eine andere Methode zur Erzeugung feiner Pulver aus duktilen Materialien ist das mechanische Legieren. Dabei werden durch eine intensive Mahlbehandlung Agglomerate erhalten, die aus ca. 10 bis 0,01  $\mu\text{m}$  großen Kristalliten aufgebaut sind. Durch die starke mechanische Beanspruchung verändert sich das metallisch duktile Material derart, dass unter Umständen feine Einzelpartikel gebildet werden. Diese enthalten dann die für die Legierung typische Zusammensetzung. Nachteilig bei diesem Vorgehen ist es jedoch, dass es vor allem durch Abrieb zum Eintrag von zum Teil erheblichen Verunreinigungen kommt. In der Regel ist aber gerade der unkontrollierte Abrieb ein Hindernis für eine technische Nutzung. Hinzu kommt noch, dass erst nach sehr langer Mahldauer diskrete Feinstpartikel entstehen. Feine Metall- und Legierungspulver sind durch einfaches mechanisches Legieren daher nicht wirtschaftlich herzustellen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht also darin, ein Verfahren zur Herstellung feiner, insbesondere duktiler Metall-, Legierungs- oder Verbundpulver bereitzustellen, wobei sich das Verfahren insbesondere zur Herstellung von Legierungen, d.h. von Mehrstoffsystemen eignet, und es erlaubt wesentliche Eigenschaften, wie Teilchengröße, Teilchengrößenverteilung, Sinteraktivität, Verunreinigungsgehalt oder Teilchenmorphologie gezielt einzustellen bzw. zu beeinflussen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein zweistufiges Verfahren gelöst, wobei zunächst ein Ausgangspulver zu plättchenförmigen Partikeln umgeformt und diese dann in Gegenwart von Mahlhilfsmitteln zerkleinert werden.

- 5 Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Metall-, Legierungs- oder Verbundpulvern mit einem mittleren Partikeldurchmesser D<sub>50</sub> von höchstens 25 µm, bestimmt mittels des Partikelmessgeräts Microtrac® X100 gemäß ASTM C 1070-01, aus einem Ausgangspulver mit größerem mittleren Partikeldurchmesser, wobei
- 10 a) die Partikel des Ausgangspulvers in einem Deformationsschritt zu plättchenförmigen Partikeln verarbeitet werden, deren Verhältnis von Partikeldurchmesser zu Partikeldicke zwischen 10 : 1 und 10000 : 1 beträgt, und
- 15 b) die plättchenförmigen Partikel einer Zerkleinerungsmahlung in Gegenwart eines Mahlhilfsmittels unterworfen werden.

Das Partikelmessgeräts Microtrac® X100 ist von der Firma Honeywell, USA kommerziell erhältlich.

20

- Zur Bestimmung des Verhältnisses von Partikeldurchmesser zu Partikeldicke werden der Partikeldurchmesser und die Partikeldicke mittels lichtoptischer Mikroskopie bestimmt. Dazu werden die plättchenförmigen Pulverpartikel zuerst mit einem zähflüssigen, durchsichtigen Epoxydharz im Verhältnis 2 Volumenanteile Harz und
- 25 1 Volumenanteil Plättchen gemischt. Danach werden durch Evakuieren dieser Mischung die beim Mischen eingebrachten Luftblasen ausgetrieben. Die dann blasenfreie Mischung wird auf einer ebenen Unterlage ausgegossen und anschließend mit einer Walze breit ausgewalzt. Auf diese Weise richten sich die plättchenförmigen Partikel im Strömungsfeld zwischen Walze und Unterlage bevorzugt aus. Die
- 30 Vorzugslage drückt sich darin aus, dass sich die Flächennormalen der Plättchen im Mittel parallel zur Flächennormalen der ebenen Unterlage ausrichten, also die Plätt-

- chen im Mittel flach auf der Unterlage schichtweise angeordnet sind. Nach dem Aushärten werden aus der auf der Unterlage befindlichen Epoxydharzplatte Proben geeigneter Abmessungen herausgearbeitet. Diese Proben werden senkrecht und parallel zur Unterlage mikroskopisch untersucht. Unter Verwendung eines Mikroskops mit einer kalibrierten Optik und unter Berücksichtigung der hinreichenden Partikelorientierung werden mindestens 50 Partikel vermessen und aus den Messwerten ein Mittelwert gebildet. Dieser Mittelwert repräsentiert den Partikeldurchmesser der plättchenförmigen Partikel. Nach einem senkrechten Schnitt durch die Unterlage und die zu untersuchende Probe erfolgt die Bestimmung der Partikeldicken unter Verwendung des Mikroskops mit einer kalibrierten Optik, das auch zur Bestimmung des Partikeldurchmessers eingesetzt wurde. Es ist darauf zu achten, dass nur möglichst parallel zur Unterlage gelegene Partikel ausgemessen werden. Da die Partikel von dem durchsichtigen Harz allseitig umhüllt sind, bereitet es keine Schwierigkeiten, geeignet orientierte Partikel auszuwählen und die Begrenzungen der auszuwertenden Partikel sicher zuzuordnen. Es werden wiederum mindestens 50 Partikel vermessen und aus den Messwerten ein Mittelwert gebildet. Dieser Mittelwert repräsentiert die Partikeldicke der plättchenförmigen Partikel. Das Verhältnis von Partikeldurchmesser zu Partikeldicke ergibt sich rechnerisch aus den zuvor ermittelten Größen.
- Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich insbesondere feine, duktile Metall-, Legierungs- oder Verbundpulver herstellen. Unter duktilen Metall-, Legierungs- oder Verbundpulvern werden dabei solche Pulver verstanden, die bei mechanischer Beanspruchung bis zum Erreichen der Streckgrenze eine plastische Dehnung bzw. Verformung erfahren, bevor eine signifikante Materialschädigung (Materialversprödung, Materialbruch) eintritt. Derartige plastische Werkstoffveränderungen sind werkstoffabhängig und liegen bei 0,1 Prozent bis zu mehreren 100 Prozent, bezogen auf die Ausgangslänge.



Den Grad der Duktilität, d.h. die Fähigkeit von Werkstoffen sich, unter der Wirkung einer mechanischen Spannung plastisch, d.h. bleibend zu verformen, kann man mittels mechanischer Zug- und / oder Druckprüfung bestimmen bzw. beschreiben.

5 Zur Bestimmung des Grades der Duktilität mittels mechanischer Zugprüfung stellt man aus dem zu bewertenden Material eine sogenannte Zugprobe her. Dabei kann es sich z.B. um eine zylindrische Probe handeln, die im mittleren Bereich der Länge eine Reduzierung des Durchmessers um ca. 30-50 % auf einer Länge von ca. 30-50 % der gesamten Probenlänge aufweist. Die Zugprobe wird in eine Spann-  
10 vorrichtung einer elektro-mechanischen oder elektro-hydraulischen Zug-Prüfmaschine eingespannt. Vor der eigentlichen mechanischen Prüfung werden in der Mitte der Probe Längen-Mess-fühler auf einer Messlänge, die ca. 10 % der Gesamtprobenlänge beträgt, installiert. Diese Messfühler gestatten es, während des Anlegens einer mechanischen Zug-Spannung die Vergrößerung der Länge in der  
15 gewählten Messlänge zu verfolgen. Man erhöht die Spannung so lange, bis es zum Bruch der Probe kommt, und wertet den plastischen Anteil der Längenänderung anhand der Dehnungs-Spannungs-Aufzeichnung aus. Materialien, die in einer derartigen Anordnung eine plastische Längenänderung von mindestens 0,1 % erreichen, werden im Sinne dieser Schrift als duktil bezeichnet.

20 In analoger Weise ist es auch möglich, eine zylindrische Material-Probe, die ein Verhältnis des Durchmessers zur Dicke von ca. 3 : 1 aufweist, einer mechanische Druckbeanspruchung in einer handelsüblichen Druck-Prüfmaschine zu unterwerfen. Dabei kommt es nach dem Anlegen einer hinreichenden mechanischen Druck-  
25 Spannung ebenfalls zu einer bleibenden Verformung der zylindrischen Probe. Nach der Druckentlastung und Entnahme der Probe stellt man eine Vergrößerung des Verhältnisses des Durchmesser zur Dicke der Probe fest. Materialien, die in einem derartigen Versuch eine plastische Änderung von mindestens 0,1 % erreichen, werden im Sinne dieser Schrift ebenfalls als duktil bezeichnet.

Vorzugsweise werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren feine duktile Legierungspulver hergestellt, die einen Duktilitätsgrad von mindestens 5 % aufweisen.

5 Erfindungsgemäß wird die Zerkleinerbarkeit von an sich nicht weiter zerkleinerbaren Legierungs- oder Metallpulvern durch den Einsatz mechanisch, mechanochemisch und/oder chemisch wirkender Mahlhilfsmittel, die gezielt zugegeben oder im Mahlprozess erzeugt werden, verbessert. Ein wesentlicher Aspekt dieses Herangehens ist es, die chemische „Soll-Zusammensetzung“ des so erzeugten Pulvers in Summe nicht zu verändern oder sogar so zu beeinflussen, dass die Verarbeitungseigenschaften, wie z.B. Sinterverhalten oder Fließfähigkeit, verbessert werden.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zur Herstellung unterschiedlichster feiner Metall-, Legierungs- oder Verbundpulver mit einem mittleren Partikeldurchmesser D50 von höchstens 25 µm.

15

Beispielsweise lassen sich Metall-, Legierungs- oder Verbundpulver einer Zusammensetzung der Formel I



20

erhalten, wobei

- A für eines oder mehrere der Elemente Fe, Co, Ni,  
B für eines oder mehrere der Elemente V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Ti, Si,  
25 Ge, Be, Au, Ag, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt,  
C für eines oder mehrere der Elemente Mg, Al, Sn, Cu, Zn, und  
D für eines oder mehrere der Elemente Zr, Hf, Seltenerdmetall steht,

und h, i, j und k die Gewichtsanteile angeben, wobei

30

h, i, j und k jeweils unabhängig voneinander 0 bis 100 Gew.-% bedeutet,

mit der Maßgabe, dass die Summe aus h, i, j und k 100 Gew.-% beträgt.

Vorzugsweise stehen in der Formel I

5

- A für eines oder mehrere der Elemente Fe, Co, Ni,
- B für eines oder mehrere der Elemente V, Cr, Mo, W, Ti,
- C für eines oder mehrere der Elemente Mg, Al und
- D für eines oder mehrere der Elemente Zr, Hf, Y, La.

10

h steht vorzugsweise für 50 bis 80 Gew.-%, insbesondere bevorzugt für 60 bis 80 Gew.-%. i bedeutet vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 18 bis 40 Gew.-%. j steht vorzugsweise für 0 bis 15 Gew.-%, insbesondere bevorzugt für 5 bis 10 Gew.-%. k bedeutet vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 0 bis 2 Gew.-%.

15

Die erfindungsgemäß hergestellten Metall-, Legierungs- oder Verbundpulver zeichnen sich durch einen kleinen mittleren Partikeldurchmesser D50 aus. Vorzugsweise beträgt der mittlere Partikeldurchmesser D50 höchstens 15 µm, bestimmt nach ASTM C 1070-01 (Messgerät: Microtrac® X 100).

20

Als Ausgangspulver können beispielsweise Pulver eingesetzt werden, die bereits die Zusammensetzung des gewünschten Metall-, Legierungs- oder Verbundpulvers aufweisen. Es ist jedoch auch möglich, im erfindungsgemäßen Verfahren eine Mischung mehrerer Ausgangspulver einzusetzen, die erst durch geeignete Wahl des Mischungsverhältnisses die gewünschte Zusammensetzung ergeben. Die Zusammensetzung des hergestellten Metall-, Legierungs- oder Verbundpulvers kann darüber hinaus auch durch die Wahl des Mahlhilfsmittels beeinflusst werden, sofern dieses im Produkt verbleibt.

25

30

Vorzugsweise werden als Ausgangspulver Pulver mit sphärisch oder spratzig geformten Partikeln und einem mittleren Partikeldurchmesser D50, bestimmt nach ASTM C 1070-01 von größer 25  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von 30 bis 2000  $\mu\text{m}$ , insbesondere bevorzugt von 30 bis 1000  $\mu\text{m}$  eingesetzt.

5

Die benötigten Ausgangspulver können beispielsweise durch Verdüsung von Metallschmelzen und, falls erforderlich, anschließendes Sichten oder Sieben erhalten werden.

10

Das Ausgangspulver wird erfindungsgemäß zunächst einem Deformationsschritt unterworfen. Der Deformationsschritt kann in bekannten Vorrichtungen, beispielsweise in einem Walzwerk, einer Hametag-Mühle, einer Hochenergiemühle oder einem Attritor bzw. einer Rührwerkskugelmühle durchgeführt werden. Durch geeignete Wahl der verfahrenstechnischen Parameter, insbesondere durch die

15

Wirkung von mechanischen Spannungen, die ausreichen, eine plastische Verformung des Werkstoffes bzw. der Pulverpartikel zu erreichen, werden die einzelnen Partikel umgeformt, so dass sie letztlich Plättchenform aufweisen, wobei die Dicke der Plättchen vorzugsweise 1 bis 20  $\mu\text{m}$  beträgt. Dies kann beispielsweise durch einmalige Belastungen in einer Walze oder einem Hammerwerk, durch mehrfache

20

Beanspruchung in „kleinen“ Verformungsschritten, beispielsweise durch schlagendes Mahlen in einer Hametag-Mühle oder einem Simoloyer®, oder durch die Kombination von schlagendem und reibendem Mahlen, beispielsweise in einem Attritor oder einer Kugelmühle erfolgen. Die hohe Materialbelastung bei dieser Umformung führt zu Gefügeschädigungen und/oder Materialversprödungen, die in

25

den Folgeschritten zur Zerkleinerung des Materials genutzt werden können.

30

Ebenso können bekannte schmelzmetallurgische Rasch-Erstarrungsverfahren für die Herstellung von Bändern oder „Flakes“ genutzt werden. Diese sind dann wie die mechanisch erzeugten Plättchen für die nachfolgend beschriebene Zerkleinerungsmahlung geeignet.

Die Vorrichtung, in der der Deformationsschritt durchgeführt wird, die Mahlmedien und die sonstigen Mahlbedingungen werden vorzugsweise so gewählt, dass die Verunreinigungen durch Abrieb und/oder Reaktionen mit Sauerstoff oder Stickstoff möglichst gering sind und unterhalb der für die Anwendung des Produkts kritischen Größe bzw. innerhalb der für den Werkstoff zutreffenden Spezifikation liegen.

Dies ist beispielsweise durch geeignete Wahl der Mahlbehälter- und Mahlmedienwerkstoffe, und/oder den Einsatz von die Oxidation und Nitridierung behindernden Gase und/oder die Zugabe von schützenden Lösemittel während des Deformationsschrittes möglich.

In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die plättchenförmigen Partikel in einem Rascherstarrungsschritt, z.B. durch sogenanntes „melt spinning“ direkt aus der Schmelze durch Abkühlung auf oder zwischen ein oder mehrere, vorzugsweise gekühlte Walzen erzeugt, so dass direkt Plättchen (Flakes) entstehen.

Die im Deformationsschritt erhaltenen plättchenförmigen Partikel werden erfindungsgemäß einer Zerkleinerungsmahlung unterworfen. Dabei ändert sich zum einen das Verhältnis von Partikeldurchmesser zu Partikeldicke, wobei in der Regel Primärpartikel mit einem Verhältnis von Partikeldurchmesser zu Partikeldicke von 1:1 bis 10:1 erhalten werden. Zum anderen wird der gewünschte mittlere Partikeldurchmesser von höchstens 25 µm eingestellt, ohne dass erneut schwer zerkleinerbare Partikelagglomerate auftreten.

Die Zerkleinerungsmahlung kann beispielsweise in einer Mühle, etwa einer Excentermühle, aber auch in Gutbett-Walzen, Strangpressen oder ähnlichen Vorrichtungen durchgeführt werden, die eine Materialzerrüttung aufgrund unterschiedlicher Bewegungs- und Beanspruchungsgeschwindigkeiten im Plättchen bewirken.

Erfindungsgemäß wird die Zerkleinerungsmahlung in Gegenwart eines Mahlhilfsmittels durchgeführt. Als Mahlhilfsmittel können beispielsweise flüssige Mahlhilfsmittel, Wachse und/oder spröde Pulver zugesetzt werden. Dabei können die Mahlhilfsmittel mechanisch, chemisch oder mechanochemisch wirken.

5

Beispielsweise kann es sich bei dem Mahlhilfsmittel um Paraffin-Öl, Paraffin-Wachs, Metallpulver, Legierungspulver, Metall-Sulfide, Metallsalze, Salze organischer Säuren und/oder Hartstoffpulver handeln.

10

Spröde Pulver oder Phasen wirken als mechanische Mahlhilfsmittel und können beispielsweise in Form von Legierungs-, Element-, Hartstoff-, Karbid-, Silizid-, Oxid-, Borid-, Nitrid- oder Salz-Pulver zum Einsatz kommen. Beispielsweise werden vorzerkleinerte Element- und/oder Legierungspulver verwendet, die zusammen mit dem eingesetzten, schwer zu zerkleinernden Ausgangspulver die gewünschte Zusammensetzung des Produktpulvers ergeben.

15

Als spröde Pulver werden vorzugsweise solche eingesetzt, die aus binären, ternären und/oder höheren Zusammensetzungen der in der verwendeten Ausgangslegierung vorkommenden Elemente A, B, C, und/oder D bestehen, wobei A, B, C und D die oben angegebenen Bedeutungen haben.

20

Es können auch flüssige und/oder leicht verformbare Mahlhilfsmittel, beispielsweise Wachse eingesetzt werden. Beispielsweise seien Kohlenwasserstoffe, wie Hexan, Alkohole, Amine oder wässrige Medien genannt. Dabei handelt es sich vorzugsweise um Verbindungen, die für die folgenden Schritte der Weiterverarbeitung benötigt und/oder die nach der Zerkleinerungsmahlung leicht entfernt werden können.

25

Es ist auch möglich, spezielle organische Verbindungen einzusetzen, die aus der Pigmentherstellung bekannt sind, und dort Verwendung finden, um nicht agglomerierende Einzelplättchen in einer flüssigen Umgebung zu stabilisieren.

30

In einer besonderen Ausführungsform werden Mahlhilfsmittel eingesetzt, die eine gezielte chemische Reaktion mit dem Ausgangspulver zur Erreichung des Mahlfortschrittes und/oder zur Einstellung einer bestimmten chemischen Zusammensetzung des Produkts eingehen. Dabei kann es sich beispielsweise um zersetzbare chemische Verbindungen handeln, von denen nur eine oder mehrere Bestandteile zur Einstellung einer gewünschten Zusammensetzung benötigt werden, wobei zumindest eine Komponente bzw. ein Bestandteil durch einen thermischen Prozess weitgehend entfernt werden kann.

Beispielhaft seien reduzier- und/oder zersetzbare Verbindungen, wie Hydride, Oxide, Sulfide, Salze, Zucker genannt, die in einem nachfolgenden Verarbeitungsschritt und/oder der pulvermetallurgischen Verarbeitung des Produktpulvers zumindest partiell aus dem Mahlgut entfernt werden und mit dem verbleibenden Rest die Pulverzusammensetzung in der gewünschten Weise chemisch ergänzen.

Es ist auch möglich, dass das Mahlhilfsmittel nicht separat zugegeben, sondern während der Zerkleinerungsmahlung in-situ erzeugt wird. Dabei kann beispielsweise so vorgegangen werden, dass die Erzeugung des Mahlhilfsmittels durch Zugabe eines Reaktionsgases erfolgt, das unter den Bedingungen der Zerkleinerungsmahlung mit dem Ausgangspulver unter Bildung einer spröden Phase reagiert. Als Reaktionsgas wird vorzugsweise Wasserstoff eingesetzt.

Die bei der Behandlung mit dem Reaktionsgas, beispielsweise durch Bildung von Hydriden und/oder Oxiden, entstehenden spröden Phasen lassen sich in der Regel durch entsprechende Verfahrensschritte nach erfolgter Zerkleinerungsmahlung oder während der Verarbeitung des erhaltenen feinen Metall-, Legierungs- oder Verbundpulvers wieder entfernen.

Werden Mahlhilfsmittel eingesetzt, die nicht oder nur teilweise aus dem erfindungsgemäß hergestellten Metall-, Legierungs- oder Verbundpulver entfernt werden, werden diese vorzugsweise so gewählt, dass die verbleibenden Bestandteile

eine Eigenschaft des Werkstoffs in gewünschter Weise beeinflussen, wie beispielsweise die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, die Reduzierung der Korrosionsanfälligkeit, die Erhöhung der Härte und Verbesserung des Abrasionsverhaltens bzw. der Reib- und Gleiteigenschaften. Beispielsweise sei hier der Einsatz eines Hartstoffs genannt, der in einem Folgeschritt in seinem Anteil soweit erhöht wird, dass der Hartstoff zusammen mit der Legierungskomponente zu einem Hartmetall bzw. einem Hartstoff-Legierungs-Verbundwerkstoff weiterverarbeitet werden kann.

10 Nach dem Deformationsschritt und der Zerkleinerungsmahlung weisen die Primärpartikel der hergestellten Metall-, Legierungs- oder Verbundpulver erfindungsgemäß einen mittleren Partikeldurchmesser D50, bestimmt nach ASTM C 1070-01 (Microtrac® X 100) von höchstens 25 µm auf.

15 Aufgrund der bekannten Wechselwirkungen zwischen Feinstpartikeln kann es trotz des Einsatzes von Mahlhilfsmitteln neben der gewünschten Bildung von feinen Primärteilchen zur Bildung von größeren Sekundärpartikeln (Agglomeraten) kommen, deren Partikeldurchmesser deutlich über dem gewünschten mittleren Partikeldurchmesser von höchstens 25 µm liegen.

20 Daher schließt sich der Zerkleinerungsmahlung vorzugsweise ein Deagglomerations-schritt an, bei dem die Agglomerate aufgebrochen und die Primärpartikel freigesetzt werden. Die Deagglomeration kann beispielsweise durch Aufbringung von Scherkräften in Form von mechanischen und/oder thermischen Spannungen und/oder durch Entfernen von zuvor im Prozess zwischen Primärpartikeln eingebrachten Trennschichten erfolgen. Die im speziellen anzuwendende Deagglomerationsmethode richtet sich nach dem Grad der Agglomeration, der vorgesehenen Verwendung und der Oxidationsanfälligkeit der Feinstpulver, und den zulässigen Verunreinigungen im Fertigprodukt.



Die Deagglomeration kann beispielsweise durch mechanische Methoden erfolgen, etwa durch Behandlung in einer Gas-Gegenstrahl-Mühle, Sieben, Sichten oder Behandlung in einem Attritor, einem Knetzer oder einem Rotor-Stator-Dispergator. Möglich ist auch der Einsatz eines Spannungsfeldes, wie es bei einer  
5 Ultraschallbehandlung erzeugt wird, eine thermische Behandlung, beispielsweise Auflösen bzw. Umwandlung einer zuvor eingebrachten Trennschicht zwischen den Primärteilchen durch Kryo- oder Hochtemperaturbehandlungen, oder eine chemische Umwandlung eingebrachter oder gezielt erzeugter Phasen.

10 Vorzugsweise wird die Deagglomeration in Gegenwart einer oder mehrerer Flüssigkeiten, Dispergierhilfsmittel und/oder Binder durchgeführt. Auf diese Weise kann ein Schlicker, eine Paste, eine Knetmasse, oder eine Suspension mit einem Feststoffgehalt zwischen 1 und 95 Gew.-% erhalten werden. Im Falle von Feststoffgehalten zwischen 30 und 95 Gew.-% können diese durch bekannte pulvertechnologische Ver-  
15 fahren, wie beispielsweise Spritzgießen, Foliengießen, Beschichten, Heißgießen direkt verarbeitet werden, um dann in geeigneten Schritten des Trocknens, Entbinderns und Sinterns zu einem Endprodukt umgesetzt zu werden.

20 Zur Deagglomeration besonders sauerstoffempfindlicher Pulver wird vorzugsweise eine Gas-Gegenstrahl-Mühle eingesetzt, die unter Inertgasen, wie beispielsweise Argon oder Stickstoff betrieben wird.

Die erfindungsgemäß hergestellten Metall-, Legierungs- oder Verbundpulver zeichnen sich gegenüber herkömmlichen Pulvern mit gleichem mittleren Partikel-  
25 durchmesser und gleicher chemischer Zusammensetzung, die beispielsweise durch Verdüsung hergestellt werden, durch eine Reihe von besonderen Eigenschaften aus.

Gegenstand der Erfindung sind daher auch Metall-, Legierungs- und Verbundpulver mit einem mittleren Partikeldurchmesser D50 von höchstens 25 µm, bestimmt  
30 mittels des Partikelmessgeräts Microtrac® X 100 gemäß ASTM C 1070-01, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich sind.

Die erfindungsgemäßen Metall-, Legierungs- und Verbundpulver zeigen beispielsweise ein ausgezeichnetes Sinterverhalten. Bei niedrigerer Sinter Temperatur lassen sich die gleichen Sinterdichten erreichen, wie bei durch Verdüsung hergestellten Pulvern. Bei gleicher Sinter Temperatur lassen sich ausgehend von Pulverpresslingen einer definierten Pressdichte höhere Sinterdichten erreichen. Diese erhöhte Sinteraktivität zeigt sich beispielsweise auch darin, dass bis zum Erreichen des Schwindungsmaximums die Schwindung während des Sinterprozesses höher ist, als bei herkömmlich hergestellten Pulvern.

Gegenstand der Erfindung sind daher weiterhin Metall-, Legierungs- oder Verbundpulver mit einem mittleren Partikeldurchmesser D50 von höchstens 25 µm, bestimmt mittels des Partikelmessgeräts Microtrac® X 100 gemäß ASTM C 1070-01, wobei die Schwindung, bestimmt mittels Dilatometer gemäß DIN 51045-1, bis zum Erreichen des Schwindungsmaximums mindestens das 1,05-fache der Schwindung eines mittels Verdüsen hergestellten Metall-, Legierungs- oder Verbundpulvers gleicher chemischer Zusammensetzung und gleichen mittleren Partikeldurchmessers D50 beträgt, wobei das zu untersuchende Pulver vor der Messung der Schwindung auf eine Pressdichte von 50 % der theoretischen Dichte verdichtet wird.

Die Verdichtung des zu untersuchenden Pulvers kann dabei unter Zusatz üblicher pressunterstützender Mittel, wie beispielsweise Paraffinwachs oder anderen Wachsen oder Salzen organischer Säuren, z.B. Zinkstearat, erfolgen.

Unter Metall-, Legierungs- oder Verbundpulvern, die mittels Verdüsen hergestellt werden, und denen gegenüber die erfindungsgemäßen Pulver ein verbessertes Sinterverhalten aufweisen, sind solche Pulver zu verstehen, die durch herkömmliches und dem Fachmann bekanntes Verdüsen hergestellt werden.

Das vorteilhafte Sinterverhalten der erfindungsgemäßen Metall-, Legierungs- und Verbundpulver lässt sich auch am Verlauf von Sinter- bzw. Schwindungskurven erkennen, wie sie beispielsweise in Fig. 7 dargestellt sind.

5 Fig. 7 zeigt für ein Vergleichspulver (V) und ein erfindungsgemäßes Pulver (PZD) den Verlauf der Schwindung S bzw. der Schwindungsgeschwindigkeit AS jeweils in relativen Einheiten als Funktion der auf die jeweilige Sintertemperatur  $T_S$  normierten Temperatur  $T_N$ .

10 Bei dem Vergleichspulver (V) handelt es sich um ein durch Verdüsung unter inerten Bedingungen hergestelltes Produkt mit einer Zusammensetzung entsprechend des in Beispiel 1 beschriebenen Materials und der Morphologie dieses Pulvers. Die Partikelgrößenverteilung ( $D_{50}$  ca.  $8,4 \mu\text{m}$ ) entspricht der, wie sie in Fig. 5 dargestellt ist. Bei dem erfindungsgemäßen Pulver (PZD) handelt es sich um ein gemäß Beispiel 15 1 hergestelltes Pulver, mit der in Fig. 6 dargestellten Morphologie und einem Sauerstoffgehalt von 0,4 Gew.-%.

Nach Vermischen mit 3 Gew.-% Microwax als presserleichterndem Zusatz werden aus beiden Pulvern in einem Presswerkzeug unter Anwendung eines einachsigen 20 Druckes von 400-600 MPa Pulverpresslinge erzeugt. Die Gründichte beträgt in beiden Fällen ca. 40 % der theoretischen Dichte. Diese Presslinge werden nun einzeln in einem Dilatometer gemäß DIN 51045-1 unter Schutzgas-Bedingungen unter Verwendung von Argon als Prozessgas gesintert. Dabei wird mit einer Geschwindigkeit von ca. 1 K/ min (entspricht ca.  $6 \cdot 10^{-4} \cdot T_S$  / min, mit  $T_S$  : ca. 25 1600 K) aufgeheizt. Der Fühlstempel des Dilatometers übt keinen Druck auf die Probe aus, der einen messbaren Beitrag zur Sinterschwindung im für das Sintern interessierenden Temperaturbereich (ca.  $0,5 T_S$  bis ca.  $0,95 T_S$ ) liefert.

30 Bis zu einer Temperatur von etwa  $0,45 \cdot T_S$  wird das organische Presshilfsmittel ausgetrieben. Danach erfolgt durch weiteres Aufheizen mit gleicher Aufheizge-

schwindigkeit das eigentliche Sintern ab ca.  $0,5 T_s$  bis ca.  $0,99 T_s$ , zu dichten Körpern.

5 Die Vorzüge des PZD-Pulvers führen zu folgenden Beobachtungen und zu allgemeinen Gesetzmäßigkeiten, die anhand von Fig. 7 verdeutlicht werden. Dazu sollen zuerst die erforderlichen Begriffe eingeführt werden, die eine allgemeine Beschreibung der Sintervorgänge erlauben:

10  $v_{T_{90}}$  bzw.  ${}^{PZD}T_{90}$ : Temperaturen (in normierten Einheiten gemäß  $T_N = T / T_s$ ), bei denen die beiden Sinterkörper bei einer Aufheizgeschwindigkeit von ca.  $6 \cdot 10^{-4} T_s$  eine Schwindung von 90 % erreicht haben, bezogen auf die erreichte gleiche Endschwindung (= 100).

15  $v_{T_{10}}$  bzw.  ${}^{PZD}T_{10}$ : Temperaturen (in normierten Einheiten gemäß  $T_N = T / T_s$ ), bei denen die beiden Sinterkörper bei einer Aufheizgeschwindigkeit von ca.  $6 \cdot 10^{-4} T_s$  eine Schwindung von 10 % erreicht haben, bezogen auf die erreichte gleiche Endschwindung (= 100).

20  $v_{T_1}$  bzw.  ${}^{PZD}T_1$ : Temperaturen (in normierten Einheiten gemäß  $T_N = T / T_s$ ), bei denen die beiden Sinterkörper bei einer Aufheizgeschwindigkeit von ca.  $6 \cdot 10^{-4} T_s$  eine Schwindung von 1 % erreicht haben, bezogen auf die erreichte gleiche Endschwindung (= 100). Bei diesen Temperaturen setzt die Schwindung ein.

25  $v_{T_{max}}$ ,  ${}^{PZD}T_{max}$ : Temperaturen (in normierten Einheiten  $T_N = T / T_s$ ), bei denen die maximale Schwindung erreicht wird.

$v_S(T_N)$ ,  ${}^{PZD}S(T_N)$ : Schwindung als Funktion der normierten Temperatur  $T_N$ .

$v_{AS}(T_N)$ ,  ${}^{PZD}AS(T_N)$ : Temperaturabhängige Schwindungsgeschwindigkeit  $d(S(T_N))/dT_N$ , bestimmt aus den zu vergleichenden Schwindungskurven  $v_S(T_N)$  und  ${}^{PZD}S(T_N)$ .

$v_{S_{\max}}$  bzw.  $^{PZD}S_{\max}$ : Maximalwert der Schwindungsgeschwindigkeiten, bestimmt aus den nach der Temperatur abgeleiteten Schwindungskurven  $v_{S(T_N)}$  bzw.  $^{PZD}S(T_N)$ .

5 Es ergeben sich folgende allgemeine Produkteigenschaften der erfindungsgemäßen Pulver im Vergleich zu herkömmlich hergestelltem, verdüstem Pulver:

	$(^{PZD}T_{\max} - ^{PZD}T_{10}) / ^{PZD}T_{\max}$	$>$	$(v_{T_{\max}} - v_{T_{10}}) / v_{T_{\max}}$	(I)
	$^{PZD}T_{\max}$	$<$	$v_{T_{\max}}$	(II)
10	$^{PZD}T_{10}$	$<$	$v_{T_{10}}$	(III)
	$^{PZD}T_1$	$<$	$v_{T_1}$	(IV)
	$^{PZD}S_{\max}$	$<$	$v_{S_{\max}}$	(V)
	$(^{PZD}T_{\max} - ^{PZD}T_{10})$	$>$	$(v_{T_{\max}} - v_{T_{10}})$	(VI)
	$(^{PZD}T_{\max} - ^{PZD}T_1)$	$>$	$(v_{T_{\max}} - v_{T_1})$	(VII)
15	$(^{PZD}T_{90} - ^{PZD}T_{10})$	$>$	$(v_{T_{90}} - v_{T_{10}})$	(VIII)
	$(^{PZD}T_{90} - ^{PZD}T_1)$	$>$	$(v_{T_{90}} - v_{T_1})$	(IX)

Aus diesen Ungleichungen lassen sich folgende Schlüsse bezüglich des unterschiedlichen Verhaltens von erfindungsgemäß hergestelltem Pulver (PZD-Pulver) und durch herkömmliche Verdüsung hergestelltem Vergleichspulver ziehen:

20

- Der Sinterbereich für PZD-Pulver ist breiter.
- Die Temperatur, bei der die Schwindung beginnt, bei der, bezogen auf die gleiche Endschwindung, 10 % dieser Endschwindung erreicht ist, und bei der die Schwindung ihr Maximum erreicht ist bei PZD-Pulvern niedriger.
- Die aus der normierten Darstellung gemäß Fig. 7 erhaltenen Maxima der Schwindungsgeschwindigkeiten ergeben, dass PZD-Pulver eine geringere Schwindungsgeschwindigkeiten bei  $^{PZD}T_{\max}$  zeigen, als das Vergleichspulver bei  $v_{T_{\max}}$ .

30

- Der anfängliche Temperaturbereich bis zum Schwindungsmaximum ist für PZD-Pulver breiter.

- 5
- Der Temperaturbereich vom Beginn der Schwindung bis zum Maximum der Schwindung ist für PZD-Pulver größer.

- 10
- Der Temperaturbereich zwischen der Temperatur, bei der eine Schwindung von 10 % erreicht wurde, bis zu der Temperatur, bei der eine Schwindung von 90 % erreicht wurde, ist für PZD-Pulver größer.

- Der Temperaturbereich vom Einsetzen der Schwindung bis zu der Temperatur, bei der 90 % der Endschwindung erreicht ist, ist für PZD-Pulver größer.

15

Diese Aussagen treffen für einphasige Ausgangszustände der Pulver zu. Für den Fall, dass weitere Phasen vorliegen, müssen nicht alle Ungleichungen (I) bis (IX) immer zusammen erfüllt sein, insbesondere können durch besondere Sinteraktivierungen von flüssigen Phasen lokal sehr hohe Schwindungsgeschwindigkeiten an PZD-Pulverpresslingen auftreten, die hinsichtlich Verarbeitbarkeit einen weiteren Vorteil darstellen. Unberührt bleibt aber auch in diesem Fall die Gültigkeit der Ungleichungen (III), (IV), (VIII) und (IX).

20

25

Die erfindungsgemäßen Metall-, Legierungs- und Verbundpulver zeichnen sich aufgrund einer besonderen Partikelmorphologie mit rauer Partikeloberfläche darüber hinaus durch hervorragendes Pressverhalten und aufgrund einer vergleichsweise breiten Partikelgrößenverteilung durch hohe Pressdichte aus. Dies äußert sich darin, dass Presslinge aus verdüstem Pulver bei sonst gleichen Herstellungsbedingungen eine geringere Biegebruchfestigkeit aufweisen als die Presslinge aus erfindungsgemäßen Pulvern gleicher chemischer Zusammensetzung und mittlerer Partikelgröße

30

D50.

Das Sinterverhalten von erfindungsgemäß hergestellten Pulvern lässt sich zudem gezielt durch die Wahl des Mahlhilfsmittels beeinflussen. So kann als Mahlhilfsmittel eine oder mehrere Legierungen verwendet werden, die aufgrund ihres niedrigen Schmelzpunktes im Vergleich zur Ausgangslegierung während des Aufheizens bereits flüssige Phasen bilden, die die Partikelumlagerung, sowie die Materialdiffusion und damit das Sinterverhalten bzw. das Schwindungsverhalten verbessern und somit höhere Sinterdichten bei gleicher Sintertemperatur oder bei niedrigerer Sintertemperatur die gleiche Sinterdichte, wie die Vergleichspulver erreichen lassen. Es können auch chemisch zersetzbare Verbindungen verwendet werden, deren Zersetzungsprodukte mit dem Grundwerkstoff flüssige Phasen oder Phasen mit erhöhtem Diffusionskoeffizienten erzeugen, die die Verdichtung begünstigen.

Röntgenographische Untersuchungen der erfindungsgemäßen Metall-, Legierungs- und Verbundpulver zeigen eine Verbreiterung von Röntgenreflexen im Vergleich zu Röntgenreflexen, wie sie für Pulver mit gleichem mittleren Partikeldurchmesser und gleicher chemischer Zusammensetzung erhalten werden, die durch Verdüsung hergestellt wurden. Die Verbreiterung zeigt sich anhand einer Verbreiterung der Halbwertsbreiten. In der Regel sind die Halbwertsbreiten der Röntgenreflexe um einen Faktor  $> 1,05$  verbreitert. Dies hat seine Ursache im mechanischen Spannungszustand der Partikel, dem Vorhandensein einer höheren Versetzungsdichte, d.h. von Störungen des Festkörpers im atomaren Bereich, und in der Kristallitgröße in den Partikeln. Im Falle von Verbundpulvern treten in den Diffraktogrammen neben den Verbreiterungen der Röntgenreflexe der Hauptphase legierungs- und/oder verfahrensbedingte Phasen auf, die für die Schwindungseigenschaften von Bedeutung sind.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt die Herstellung von Metall-, Legierungs- und Verbundpulvern, bei denen die Gehalte an Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoff, Bor, Silizium gezielt eingestellt werden. Im Falle des Eintrags von Sauerstoff oder Stickstoff kann es durch den hohen Energieeintrag zu Bildung von Oxid- und/oder Nitrid-Phasen kommen. Solche Phasen können für bestimmte Anwendungen ge-

5 wünscht sein, da sie zu einer Materialverstärkung führen können. Dieser Effekt ist als „Particle-Dispersion-Strengthening“-Effekt (PDS-Effekt) bekannt. Oftmals ist das Einbringen solcher Phasen jedoch mit einer Verschlechterung der Verarbeitungseigenschaften (beispielsweise Verpressbarkeit, Sinteraktivität) verbunden. Bedingt durch die in der Regel inerten Eigenschaften der Dispersoide gegenüber der Legierungskomponente können letztere daher sinterhemmend wirken.

10 Aufgrund der erfindungsgemäß durchzuführenden Zerkleinerungsmahlung werden die genannten Phasen im hergestellten Pulver sofort feinst verteilt. Daher liegen in den erfindungsgemäßen Metall-, Legierungs- und Verbundpulver die gebildeten Phasen (z.B. Oxide, Nitride, Carbide, Boride) erheblich feiner und homogener verteilt vor, als bei herkömmlich hergestellten Pulvern. Dies führt wiederum zu einer erhöhten Sinteraktivität, verglichen mit diskret eingebrachten gleichartigen Phasen.

15 Die folgenden Beispiele dienen der näheren Erläuterung der Erfindung, wobei die Beispiele das Verständnis des erfindungsgemäßen Prinzips erleichtern sollen, und nicht als Einschränkung desselben zu verstehen sind.



**Beispiele**

Die in den Beispielen angegebenen mittleren Partikeldurchmesser D50 wurden mittels eines Microtrac® X 100 der Firma Honeywell / US gemäß ASTM C 1070-01 bestimmt.

**Beispiel 1**

Als Ausgangspulver wurde eine mittels Argon verdünte Legierungsschmelze des Typs Nimonic® 90 mit der Zusammensetzung Ni20Cr16Co2,5Ti1,5Al eingesetzt. Das erhaltene Legierungspulver wurde zwischen 53 und 25 µm abgesiebt. Die Dichte betrug ca. 8,2 g/cm³. Das Ausgangspulver wies weitgehend sphärische Partikel auf, wie in Fig. 1 (Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme (REM-Aufnahme) bei 300-facher Vergrößerung) deutlich zu erkennen ist.

Das Ausgangspulver wurde in einer vertikalen Rührwerkskugelmühle (Fa. Netzsch Feinmahltechnik; Typ: PR 1S) einer Deformations-Mahlung unterworfen, so dass die ursprünglich sphärischen Partikel Plättchenform annahmen. Im Einzelnen wurden folgende Parameter verwendet:

- Mahlbehältervolumen: 5 l
- Drehzahl: 400 U/min
- Umfangsgeschwindigkeit: 2,5 m/s
- Kugelfüllung: 80 Vol.-% (Schüttvolumen der Kugeln)
- Mahlbehältermaterial: 100Cr6 (DIN 1.3505: ca. 1,5 Gew.-% Cr, ca. 1 Gew.-% C, ca. 0,3 Gew.-% Si, ca. 0,4 Gew.-% Mn, < 0,3 Gew.-% Ni, < 0,3 Gew.-% Cu, Rest Fe)
- Kugelwerkstoff: Hartmetall (WC-10Co)
- Kugeldurchmesser: ca. 6 mm (Gesamtmasse: 25 kg)

- Pulvereinwaage: 500 g
- Behandlungsdauer: 2 h
- Lösemittel: Ethanol (ca. 2 l).

5 Fig. 2 ist eine REM-Aufnahme bei 300-facher Vergrößerung der im Deformationsschritt entstandenen Plättchen. Man erkennt den im Vergleich zum Ausgangspulver hohen Grad der Materialumformung, der durch die spezielle Mahlbehandlung hervorgerufen wurde. Es lässt sich auch deutlich eine Gefügeschädigung (Rissbildung) des Materials erkennen.

10

Anschließend wurde eine Zerkleinerungsmahlung durchgeführt. Dabei wurde eine sogenannte Exzentrerschwingmühle (Fa. Siebtechnik GmbH, ESM 324) mit folgenden verfahrenstechnischen Parametern verwendet:

- 15
- Mahlbehältervolumen: 5 l als Satellit betrieben (Durchmesser 20 cm, Länge ca. 15 cm)
  - Kugelfüllung: 80 Vol.-% (Schüttvolumen der Kugeln)
  - Mahlbehältermaterial: 100Cr6 (DIN 1.3505: ca. 1,5 Gew.-% Cr, ca. 1 Gew.-% C, ca. 0,3 Gew.-% Si, ca. 0,4 Gew.-% Mn, < 0,3 Gew.-% Ni, < 0,3 Gew.-% Cu, Rest Fe)
- 20
- Kugelwerkstoff: 100 Cr6
  - Kugeldurchmesser: 10 mm
  - Pulvereinwaage: 150 g
- 25
- Mahlhilfsmittel: 2 g Paraffin
  - Schwingungsamplitude: 12 mm
  - Mahlatmosphäre: Argon (99,998 %)

Nach einer Mahldauer von 2 Stunden wurden Feinstteilchen-Agglomerate erhalten.

30

Fig. 3 ist eine REM-Aufnahme bei 1000-facher Vergrößerung des erhaltenen Pro-

dukts. Man erkennt die Blumenkohl-artige Struktur des Agglomerats (Sekundärteilchens), wobei die Primärteilchen Partikeldurchmesser von weit unter 25 µm aufweisen.

- 5 Eine Probe der Primärteilchen bzw. Feinstteilchen-Agglomerate wurde in einem 3. Verfahrensschritt einer Deagglomeration durch eine 10 Minuten dauernde Ultraschallbehandlung in Isopropanol in einem Ultraschallgerät TG 400 (Fa. Sonic Ultraschallanlagenbau GmbH) bei 50 % der maximalen Leistung unterzogen um separierte Primärteilchen zu erhalten.

10

Die Partikelgrößenverteilung der deagglomerierten Probe wurde mittels Microtrac® X100 (Hersteller: Honeywell/US) nach ASTM C 1070-01 bestimmt. Die so erhaltene Partikelgrößenverteilung ist in Fig. 4 dargestellt. Der D50-Wert des Ausgangspulvers betrug 40 µm und hat sich durch die erfindungsgemäße Behandlung auf ca. 15 µm verringert.

15

20

Die restliche Menge der Primärteilchen aus der Zerkleinerungsmahlung wurden in einem alternativen 3. Verfahrensschritt einer Deagglomeration durch Behandlung in einer Gasgegenstrahlmühle und anschließender Ultraschallbehandlung in Isopropanol in einem Ultraschallgerät TG 400 (Fa. Sonic Ultraschallanlagenbau GmbH) bei 50 % der maximalen Leistung unterzogen. Es erfolgte wiederum eine Partikelgrößenbestimmung mittels Microtrac® X100. In Fig. 5 ist die erhaltene Partikelgrößenverteilung dargestellt. Der D50-Wert betrug nunmehr nur noch 8,4 µm. Dies belegt die Möglichkeit, durch eine hochenergetische Nachbehandlung den Feinanteil im erfindungsgemäß hergestellten Pulver weiter zu erhöhen.

25

30

Fig. 6 zeigt eine REM Aufnahme (600-fache Vergrößerung) des Pulvers nach Behandlung in der Gasgegenstrahlmühle. Durch den Einsatz geeigneter Sichtverfahren ist es nun möglich, Legierungspulver mit noch engerer Partikelgrößenverteilung zu erhalten. Auf diese Weise werden D50-Werte von weniger als ca. 8 µm technisch und wirtschaftlich realisierbar.

Das eingebrachte Mahlhilfsmittel Paraffin kann während der pulvermetallurgischen Weiterverarbeitung des Legierungspulvers durch thermische Zersetzung und/oder Verdampfen entfernt werden, bzw. kann als Presshilfsmittel dienen.

5

**Beispiel 2:** Herstellung von Fe<sub>24</sub>Cr<sub>10</sub>Al<sub>1</sub>Y-Feinstpulvern unter Verwendung mechanischer Mahlhilfsmittel ohne Änderung der Zusammensetzung des Ausgangspulvers

10

500 g eines sphärischen Ausgangspulvers einer Fe<sub>24</sub>Cr<sub>10</sub>Al<sub>1</sub>Y-Legierung mit einem mittleren Partikeldurchmesser D<sub>50</sub> von 40 µm wurde in einem Deformationsschritt unter analogen Bedingungen wie im Beispiel 1 beschrieben zu Plättchen verarbeitet.

15

Anschließend wurde eine Zerkleinerungsmahlung in einer Exzentrerschwingmühle, wie in Beispiel 1 beschrieben, durchgeführt. Als Mahlhilfsmittel wurde dabei eine Mischung von zerkleinerten spröden Fe<sub>70</sub>Cr-, Fe<sub>60</sub>Al- und Fe<sub>16</sub>Y-Pulvern mit einem mittleren Partikeldurchmesser von ca. 40 µm und feinem Fe-Pulver mit einem mittleren Partikeldurchmesser D<sub>50</sub> von 10 µm zugegeben.

20

Es wurden 15 g an Mahlhilfsmittel für die Zerkleinerungsmahlung verwendet. Die Zugabe von etwa 10 Vol.-% eines mechanisch wirkenden Mahlhilfsmittels ist ein typischer Gehalt für diesen Schritt. In Abhängigkeit von der Zielstellung können auch geringere Mengen an Mahlhilfsmitteln sinnvoll sein. Die Zusammensetzung des verwendeten Mahlhilfsmittels ist in Tabelle 1 zusammengefasst. Es resultiert eine Mischung, die 65 Gew.-% Fe, 24 Gew.-% Cr, 10 Gew.-% Al und 1 Gew.-% Y enthält. Durch die Wahl der angegebenen Legierungsanteile wird die chemische Zusammensetzung des Ausgangspulvers demnach nicht verändert. Durch die erfindungsgemäße Herstellung liegt im erhaltenen Verbundpulver eine spezielle Verteilung der eingesetzten Komponenten (Ausgangspulver, Mahlhilfsmittel) vor, so dass das Verbundpulver während der Weiterverarbeitung, beispielsweise durch Sintern oder einen anderen thermischen Prozess, eine metallurgische Veränderung erfährt.

25

30

**Tabelle 1:** Zusammensetzung eines mechanischen Mahlhilfsmittels

Komponente	Menge [g]	Fe [g]	Cr [g]	Al [g]	Y [g]
Fe16Y	0,93	0,78	0	0	0,15
Fe 60Al	2,50	1,0	0	1,5	0
Fe 70Cr	5,14	1,54	3,6	0	0
Fe	6,43	6,43	0	0	0
Summe	15	9,75	3,6	1,5	0,15

5 Nach der Zerkleinerungsmahlung und einer Deagglomeration im Ultraschallfeld wurde ein Verbundpulver mit einem mittleren Partikeldurchmesser D50 von 15  $\mu\text{m}$  erhalten. Durch thermische Nachbehandlung kann aus einem solchen Verbundpulver eine Legierung im metallurgischen Sinne erhalten werden.

10 **Beispiel 3:** Herstellung von Fe24Cr10Al1Y-Feinstpulvern unter Verwendung mechanischer Mahlhilfsmittel mit Änderung der Zusammensetzung im Vergleich zum Ausgangspulver

15 Im Unterschied zu Beispiel 2 wurde eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung während des Mahlvorganges angestrebt bzw. zugelassen. Eine verdünnte Legierung der Zusammensetzung Fe25,6Cr10,67Al mit einem mittleren Partikeldurchmesser D50 von 40  $\mu\text{m}$  wurde unter den in Beispiel 1 beschriebenen Bedingungen einem Deformationsschritt unterzogen. Es wurden plättchenförmige Partikel mit einem mittleren Partikeldurchmesser D50 von 70  $\mu\text{m}$  erhalten, deren Erscheinungsbild sich nicht wesentlich von dem aus Beispiel 1 unterschied.

20 Anschließend wurde eine Zerkleinerungsmahlung durchgeführt. Dabei wurde entsprechend Beispiel 1 vorgegangen, wobei als Mahlhilfsmittel jedoch 10 g eines Fe16Y-Pulvers mit einem mittleren Partikeldurchmesser D50 von 40  $\mu\text{m}$  eingesetzt wurden und die Mahldauer 2 Stunden betrug.

25

In Tabelle 2 sind die Zusammensetzung und Menge der plättchenförmigen Ausgangslegierung und des für die Zerkleinerungsmahlung zugegebenen Mahlhilfsmittels angegeben.

5

**Tabelle 2:** Zusammensetzung der plättchenförmigen Ausgangslegierung und des verwendeten mechanischen Mahlhilfsmittels

Komponente	Menge [g]	Fe [g]	Cr [g]	Al [g]	Y [g]
Fe <sub>25,6</sub> Cr <sub>10,67</sub> Al	150	95,6	38,4	16,0	0
Fe <sub>16</sub> Y	10	8,4	0	0	1,6
Summe	160	104	38,4	16,0	1,6

- 10 Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, hatte das erhaltene Verbundpulver die Zusammensetzung Fe<sub>24</sub>Cr<sub>10</sub>Al<sub>1</sub>Y. Das Verbundpulver wurde einer Ultraschall-Behandlung unterzogen, nach der ein Verbundpulver mit einem mittleren Partikeldurchmesser D<sub>50</sub> von 13 µm erhalten wurde.

15 **Beispiel 4**

Es wurde wie in Beispiel 3 vorgegangen, wobei als Mahlhilfsmittel eine Mischung aus mehreren spröden Stoffen und reinem Eisenpulver verwendet wurde.

- 20 Tabelle 3 enthält die Zusammensetzung und Einwaagen des Ausgangspulvers und des Mahlhilfsmittels. Die spröden Mahlhilfsmittel Fe<sub>60</sub>Al, Fe<sub>70</sub>Cr und Y<sub>2,2</sub>H wurden vor dem Einsatz in einem separaten Mahlschritt auf einen mittleren Partikeldurchmesser D<sub>50</sub> von 40 µm gebracht. Das verwendete Fe-Pulver hatte einen mittleren Partikeldurchmesser D<sub>50</sub> von 10 µm.

25

**Tabelle 3:** Zusammensetzung der plättchenförmigen Ausgangslegierung und des verwendeten mechanischen Mahlhilfsmittels

Komponente	Menge [g]	Fe [g]	Cr [g]	Al [g]	Y [g]
Fe <sub>25,6</sub> Cr <sub>10,67</sub> Al	150,00	95,60	38,40	16,00	0,00
Fe <sub>60</sub> Al	1,19	0,48	0,00	0,71	0,00
Fe <sub>70</sub> Cr	2,35	0,71	1,64	0,00	0,00
Y <sub>2,2</sub> H	1,66	0,00	0,00	0,00	1,66
Fe	10,00	10,00	0,00	0,00	0,00
Summe	165,20	106,79	40,04	16,71	1,66

5 Wie aus Tabelle 3 ersichtlich, hatte das erhaltene Verbundpulver die Zusammensetzung Fe<sub>24</sub>Cr<sub>10</sub>Al<sub>11</sub>Y. Das Verbundpulver wurde einer Ultraschall-Behandlung unterzogen, nach der ein Verbundpulver mit einem mittleren Partikeldurchmesser D<sub>50</sub> von 15 µm erhalten wurde.

10 **Beispiel 5:** Herstellung eines Fe<sub>24</sub>Cr<sub>10</sub>Al<sub>11</sub>Y-Feinstpulvers aus zwei FeCrAl-Vorlegierungen und Fe<sub>16</sub>Y als einzigem spröden mechanischen Mahlhilfsmittel

15 Aus zwei verdüsten Legierungen der Zusammensetzung Fe<sub>19,9</sub>Cr<sub>24,8</sub>Al bzw. Fe<sub>27,9</sub>Cr<sub>5</sub>Al mit mittleren Partikeldurchmessern D<sub>50</sub> von 40 µm wurden in getrennten Deformationsschritten analog Beispiel 1 Plättchen mit mittleren Partikeldurchmessern D<sub>50</sub> von 70 µm erzeugt, deren Erscheinungsbilder sich nicht wesentlich von dem in Fig. 2 dargestellten Pulver unterschieden.

20 Bei der folgenden Zerkleinerungsmahlung wurde als einziges Mahlhilfsmittel die besonders spröde Fe<sub>16</sub>Y-Legierung eingesetzt, die zuvor auf einen mittleren Partikeldurchmesser D<sub>50</sub> von ca. 40 µm zerkleinert wurde. Es wurde wie in Beispiel 1 vorgegangen, wobei die Mahldauer 2,5 Stunden betrug.

Tabelle 4 enthält die Zusammensetzung und Einwaagen der zwei plättchenförmigen FeCrAl-Ausgangslegierungen und des spröden Mahlhilfsmittels (Fe16Y).

**Tabelle 4:** Zusammensetzung der plättchenförmigen Ausgangslegierungen und des verwendeten mechanischen Mahlhilfsmittels

Komponente	Menge [g]	Fe [g]	Cr [g]	Al [g]	Y [g]
Fe19,9Cr24,8Al	43	23,8	8,6	10,5	0
Fe27,9Cr5Al	107	71,8	29,8	5,5	0
Fe16Y	10	8,4	0	0	1,6
Summe	160	104	38,4	16	1,6

Wie aus Tabelle 3 ersichtlich, hatte das erhaltene Verbundpulver die Zusammensetzung  $\text{Fe}_{24}\text{Cr}_{10}\text{Al}_{11}\text{Y}$ . Das Verbundpulver wurde einer Ultraschall-Behandlung unterzogen, nach der ein Verbundpulver mit einem mittleren Partikeldurchmesser D50 von 12  $\mu\text{m}$  erhalten wurde.

**Beispiel 6:** In-situ Herstellung des Mahlhilfsmittels

Eine verdünte  $\text{Ni}_{15}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{5,5}\text{Al}_{4,8}\text{Ti}_{3}\text{Mo}_{1}\text{V}$ -Legierung, die unter der Typ-Bezeichnung IN 100® kommerziell erhältlich ist, wurde wie im Beispiel 1 beschrieben, unter inerter Atmosphäre einem Deformationsschritt unterzogen.

Bei der anschließenden Zerkleinerungsmahlung wurde kein sprödes Mahlhilfsmittel zugegeben, sondern während des Mahlvorganges in-situ gebildet. Dazu wurde die Exzentrerschwingmühle mit einer Gasmischung, bestehend aus 94 Vol.-% Argon und 6 Vol.-% Wasserstoff geflutet. Der Mahlbehälter wurde dabei thermisch isoliert, so dass sich eine Prozesstemperatur von ca. 300°C aufgrund des Energieeintrages während des Mahlvorganges eingestellt hat. Die übrigen Mahlbedingungen entsprachen dem in Beispiel 1 beschriebenen Vorgehen. Die erhöhte Temperatur und



der Wasserstoffgehalt des Prozessgases führten zur Bildung spröder Ti-H- und V-H-Verbindungen, die in gleicher Weise wie die in den Beispielen 1-5 eingebrachten Mahlhilfsmittel wirken und so zu einer Zerkleinerung führten. Nach einer Mahldauer von 3 h unter wasserstoffhaltiger Atmosphäre wurde ein Legierungspulver mit einem mittleren Partikeldurchmesser D50 von 13 µm erreicht.

Die chemische Zusammensetzung des entstandenen Feinstpulvers unterschied sich nur geringfügig von der des Ausgangspulvers. Der Wasserstoffgehalt stieg auf < 1000 ppm an. Bei der Weiterverarbeitung des erfindungsgemäß hergestellten Legierungspulvers durch Sintern im Vakuum fiel der Wasserstoffgehalt wieder auf unter ca. 50 ppm.

**Beispiel 7:** Si-Pulver als mechanisches Mahlhilfsmittel

Sphärisch verdüstes Ni<sub>38</sub>Cr<sub>8,7</sub>Al<sub>1,09</sub>Hf mit einem mittleren Partikeldurchmesser D50 von 40 µm wurde wie im Beispiel 1 beschrieben einem Deformationsschritt unterworfen.

150 g des im Attritor erzeugten plättchenförmigen Pulvers wurden dann wie in Beispiel 1 beschrieben einer Zerkleinerungsmahlung in einer Exzentschwingmühle unterzogen, wobei als Mahlhilfsmittel 13 g Si-Pulver mit einem mittleren Partikeldurchmesser D50 von 40 µm zugegeben wurden. Nach einer Mahldauer von 2 Stunden wurde ein Legierungspulver mit einem mittleren Partikeldurchmesser D50 von 10,5 µm und der gewünschten Zusammensetzung Ni<sub>35</sub>Cr<sub>8</sub>Al<sub>8</sub>Si<sub>1</sub>Hf erhalten.

Das verwendete Silizium ist legierungstechnisch gewünscht bzw. erforderlich. Von den möglichen spröden Mahlhilfsmitteln eignet sich Si aufgrund seiner Eigenschaften besonders gut. Nach der Behandlung betrug der Sauerstoffgehalt ca. 0,4 Gew.-%.

**Beispiel 8**

Sphärisch verdüstes Ni<sub>38</sub>Cr<sub>8,7</sub>Al<sub>1,09</sub>Hf mit einem mittleren Partikeldurchmesser D<sub>50</sub> von 40 µm wurde wie in Beispiel 7 beschrieben unter Verwendung eines Attritors (Rührwerkskugelmühle) einem Deformationsschritt unterzogen.

Die anschließende Zerkleinerungsmahlung wurde in Gegenwart von Si-Pulver (13 g) als Mahlhilfsmittel ebenfalls in einer Rührwerkskugelmühle durchgeführt, wobei folgende technische Parameter eingestellt wurden:

- Mahlbehältervolumen: 5 l
- Kugelfüllung: 80 Vol.-%
- Mahlbehältermaterial: 100 Cr6
- Kugelwerkstoff: 100 Cr6
- Kugeldurchmesser: 3,5 mm
- Pulvereinwaage: 150 g Ni<sub>38</sub>Cr<sub>8,7</sub>Al<sub>1,09</sub>Hf
- Umfanggeschwindigkeit: 4,2 m/s
- Mahlflüssigkeit: Ethanol
- Mahldauer: 1,5 h
- Mahlhilfsmittel: 13 g Si-Pulver (D<sub>50</sub>: ca. 40 µm)

Nach einer Mahldauer von 1,5 Stunden und anschließender Ultraschalldeagglomeration wurde ein Legierungspulver mit einem mittleren Partikeldurchmesser D<sub>50</sub> von 13 µm, gemessen mittels Microtrac® X100, erhalten. Das hierbei verwendete Silizium ist legierungstechnisch gewünscht bzw. erforderlich, um die Endzusammensetzung Ni<sub>35</sub>Cr<sub>8</sub>Al<sub>8</sub>Si<sub>1</sub>Hf einzustellen und verfahrenstechnisch zum Erzielen des gewünschten Mahleffektes ausgewählt worden. Silizium ist von den in Frage kommenden Elementen als Mahlhilfsmittel aufgrund seiner Sprödigkeit am besten geeignet. Diese Mahlung führte zu einer Erhöhung des Sauerstoffgehaltes im Pulver. Am Ende der Mahlung betrug der Sauerstoffgehalt 0,4 Gew.-%.

**Beispiel 9**

Eine sphärisch verdüστε Ni<sub>17</sub>Mo<sub>15</sub>Cr<sub>6</sub>Fe<sub>5</sub>W<sub>1</sub>Co-Legierung mit einem mittleren Partikeldurchmesser D<sub>50</sub> von 40 µm, die unter der Bezeichnung Hastelloy® C kommerziell erhältlich ist, wurde wie in Beispiel 1 beschrieben einem Deformationsschritt unterzogen.

Die Zerkleinerungsmahlung der erhaltenen plättchenförmigen Partikel erfolgte in Gegenwart von Wolframcarbid als Mahlhilfsmittel unter folgenden Bedingungen in einer Excenterschwingmühle:

- Mahlbehältervolumen: 5 l
- Kugelfüllung: 80 Vol.-%
- Mahlbehältermaterial: 100 Cr6
- Kugelwerkstoff: WC-10Co-Hartmetallwerkstoff
- Kugeldurchmesser: 6,3 mm
- Pulvereinwaage: 150 g
- Schwingungsamplitude: 12 mm
- Mahlatmosphäre: Argon (99,998 %)
- Mahldauer: 90 Minuten
- Mahlhilfsmittel: 13,5 g WC (D<sub>50</sub> = 1,8 µm)

Im Ergebnis der Zerkleinerungsmahlung entstand ein Legierungs-Hartstoff-Verbundpulver, bei dem die Legierungskomponente auf einen mittleren Partikeldurchmesser D<sub>50</sub> von ca. 5 µm und die Hartstoffkomponente auf einen mittleren Partikeldurchmesser D<sub>50</sub> von ca. 1 µm zerkleinert wurde. Die Hartstoffpartikel waren weitgehend homogen im Volumen des Legierungspulvers verteilt.

Das Legierungs-Hartstoff-Verbundpulver konnte mittels üblicher Verfahrensschritte zu einem Spritzpulver verarbeitet werden. Dazu wurden zu 163 g des erfindungsgemäß hergestellten Legierungs-Hartstoff-Verbundpulvers zur Dispergierung und

Erzeugung einer Suspension 797 g WC mit einem mittleren Partikeldurchmesser nach ASTM B 330 (FSSS) von 1  $\mu\text{m}$ , Ethanol, PVA (Polyvinylalkohol) und Suspensionsstabilisatoren zugegeben. Es entstand eine Suspension, die zu 25 Vol-% aus der metallischen Bindephase und zu 75 Vol-% aus der WC-Hartstoffphase bestand.

5 Diese Suspension wurde durch Sprühgranulation und Klassieren zu einem grünen Spritzpulver mit einer Partikelgröße von 20 – 63  $\mu\text{m}$  weiterverarbeitet. Aus diesem grünen Spritzpulver wurden zuerst durch Ausgasen bei 100 bis 400°C die organischen Hilfsstoffe entfernt und anschließend erfolgte eine Sinterung bei ca. 1300°C unter inerter Atmosphäre. Dabei entstanden feste Bindungen im Sprühgranulat und weniger feste Bindungen zwischen den einzelnen Granulatkörnern. Abschließend erfolgten eine Deagglomeration und eine Klassierung in die gewünschte Kornfraktion (z.B. 15 – 45  $\mu\text{m}$ ). Das so erhaltene Pulver konnte durch thermisches Spritzen in bekannter Weise zu mit Hartmetall bzw. mit einem Legierungs-Hartstoff-Verbund beschichteten Bauteilen weiterverarbeitet werden.

15

### Beispiel 10

Titanpulver mit einem mittleren Partikeldurchmesser D50 von 100  $\mu\text{m}$  wurde erfindungsgemäß analog Beispiel 1 zu Plättchen verarbeitet

20

Diese wurden dann in einem Zerkleinerungsschritt in Analogie zu Beispiel 1 weiterverarbeitet, wobei zu den eingesetzten Ti-Plättchen (Einwaage: 150 g) 10 g  $\text{TiH}_2$  als Mahlhilfsmittel zugesetzt wurde. Nach der Zerkleinerungsmahlung lag ein feines Titanpulver mit einem mittleren Partikeldurchmesser D50 von ca. 15  $\mu\text{m}$  vor.

25

Das erfindungsgemäß hergestellte Titanpulver lässt sich über übliche Verfahrensschritte zu Formkörpern weiterverarbeiten. Zum Schutz vor Oxidation wurde das erfindungsgemäß hergestellte Titanpulver unter organischem Lösemittel, z.B. n-Hexan aufbewahrt. Vor der pulvermetallurgischen Weiterverarbeitung wurden langkettige Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Paraffin, oder Amine zugesetzt. Dazu wurde das Paraffin beispielsweise in n-Hexan aufgelöst, zum Pulver zugegeben und

30

das n-Hexan anschließend unter ständigem Umwälzen des Pulvers abgedampft. Dadurch wurde eine oberflächliche Versiegelung gegen unkontrollierte Sauerstoffaufnahme und die Verbesserung der Verpressbarkeit erreicht. Dieses Vorgehen erlaubt es, das Titanpulver an Luft zu verarbeiten.

5

Nach der pulvertechnologischen Verarbeitung zu Formkörpern durch einachsiges Pressen erfolgte in einer thermischen Behandlung die Entfernung der Organikbestandteile, die thermische Zersetzung des Mahlhilfsmittels sowie die Sinterung zu weitgehend dichten Formkörpern.

10

### Beispiel 11

15

Plättchen aus einer Legierung 17-4 PH<sup>®</sup> (Fe17Cr12Ni4Cu2.5Mo0.3Nb), die analog zu Beispiel 1 hergestellt worden waren, wurden in einer Gegenstrahlmühle behandelt. Die Plättchen wiesen ein Verhältnis von Partikeldurchmesser zu Partikeldicke von ca. 1000 : 1 und einen mittleren Partikeldurchmesser D50 von 150 µm auf. Die Gegenstrahlmühle wurde mit Inertgas betrieben. Als Mahlhilfsmittel wurde verdüstes, sphärisches und nicht vorbehandeltes Material der gleichen Legierung mit einem Partikeldurchmesser zwischen 100 und 63 µm eingesetzt. Die Mahlkammer (Volumen: ca. 5 l) wurde mit 2,5 l Pulver-Schüttvolumen (67 Gew.-% Mahlhilfsmittel und 33 Gew.-% Plättchen) Pulver gefüllt und der Mahlvorgang in Gang gesetzt. Die Abtrennung des erzeugten Feinanteils erfolgte durch entsprechende Einstellungen eines der Mühle nachgeschalteten Sichters bei 10 µm.

20

25

Im Unterschied zu den früheren Beispielen wurden durch das beschriebene Vorgehen die Zerkleinerungsmahlung und die zumeist erforderliche Deagglomeration in einem Schritt vorgenommen. Eine Besonderheit bei diesem Vorgehen ist der Einsatz von arteigenem oder legierungsähnlichem, nicht oder kaum zerkleinerbarem Pulver, das im Mahlprozess für eine verstärkte Energieübertragung und damit zu einem besseren Mahleffekt führt.

30

**Beispiel 12**

5 Eine verdünte Ni17Mo15Cr6Fe5W1Co-Legierung mit einem Partikeldurchmesser von 100 - 63  $\mu\text{m}$ , die unter der Bezeichnung Hastelloy® C kommerziell erhältlich ist, wurde in einer Hochenergiemühle (Excenter-Schwing-Mühle) unter folgenden Bedingungen mechanisch behandelt:

- Mahlbehältervolumen: 5 l (Durchmesser 20 cm, Länge ca. 15 cm)
- Kugelfüllung: 80 Vol.-%
- 10 • Mahlbehältermaterial: 100 Cr6
- Kugelwerkstoff: WC-Co Hartmetall
- Kugeldurchmesser: 10 mm
- Pulvereinwaage: 300 g
- Schwingungsamplitude: 12 mm
- 15 • Mahlatmosphäre: Argon (99,998 %)
- Mahldauer: 2 h

Es entstanden Plättchen, die ein Durchmesser – Dicken – Verhältnis von 1 : 2 und eine Plättchendicke von ca. 20  $\mu\text{m}$  aufwiesen.

20

Danach erfolgte eine Zerkleinerungsmahlung in einer Gas-Gegenstrahl-Mühle. Während der Zerkleinerung wurden Partikel, die einen Partikeldurchmesser < 20  $\mu\text{m}$  aufwiesen, durch geeignete Einstellung eines nachgeschalteten Sichters entfernt. Auf diese Weise entstand ein feines Legierungspulver, das nach einer Ultraschallbehandlung einen mittleren Partikeldurchmesser D50 von 12  $\mu\text{m}$  und einem D90-Wert von 20  $\mu\text{m}$ , bestimmt mittels Microtrac® X 100, aufwies.

25

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von Metall-, Legierungs- und Verbundpulvern mit einem mittleren Partikeldurchmesser D50 von höchstens 25 µm, bestimmt mittels des Partikelmessgeräts Microtrac® X 100 gemäß ASTM C 1070-01, aus einem Ausgangspulver mit größerem mittleren Partikeldurchmesser, dadurch gekennzeichnet, dass

a) die Partikel des Ausgangspulvers in einem Deformationsschritt zu plättchenförmigen Partikeln verarbeitet werden, deren Verhältnis von Partikeldurchmesser zu Partikeldicke zwischen 10 : 1 und 10000 : 1 beträgt, und

b) die plättchenförmigen Partikel einer Zerkleinerungsmahlung in Gegenwart eines Mahlhilfsmittels unterworfen werden.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sich der Zerkleinerungsmahlung ein Deagglomerationsschritt anschließt.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall-, Legierungs- oder Verbundpulver eine Zusammensetzung der Formel I



aufweist, wobei

A für eines oder mehrere der Elemente Fe, Co, Ni,

B für eines oder mehrere der Elemente V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Ti, Si, Ge, Be, Au, Ag, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt,

C für eines oder mehrere der Elemente Mg, Al, Sn, Cu, Zn, und

**D** für eines oder mehrere der Elemente Zr, Hf, Seltenerdmetall steht,

und h, i, j und k die Gewichtsanteile angeben, wobei

5 h, i, j und k jeweils unabhängig voneinander 0 bis 100 Gew.-% bedeuten,

mit der Maßgabe, dass die Summe aus h, i, j und k 100 Gew.-% beträgt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass

10

**A** für eines oder mehrere der Elemente Fe, Co, Ni,

**B** für eines oder mehrere der Elemente V, Cr, Mo, W, Ti,

**C** für eines oder mehrere der Elemente Mg, Al und

**D** für eines oder mehrere der Elemente Zr, Hf, Y, La

15

steht.

5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass

20

**h** für 50 bis 80 Gew.-%,

**i** für 15 bis 40 Gew.-%,

**j** für 0 bis 15 Gew.-%, und

**k** für 0 bis 5 Gew.-%

25

steht, mit der Maßgabe, dass die Summe aus h, i, j und k 100 Gew.-% beträgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die hergestellten Metall-, Legierungs- oder Verbundpulver einen mittleren Partikeldurchmesser D50 von höchstens 15 µm, bestimmt mittels Microtrac<sup>®</sup> X 100 nach ASTM C 1070-01, aufweisen.

30



- 5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Ausgangspulver um ein Pulver mit sphärisch oder spratzig geformten Partikeln und einem mittleren Partikeldurchmesser D50, bestimmt nach ASTM C 1070-01, gemessen mittels Microtrac® X 100 von größer 25 µm handelt.
- 10 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Deformationsschritt in einem Walzwerk, einer Hametag-Mühle, einer Hochenergiemühle oder einem Attritor durchgeführt wird.
- 15 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Zerkleinerungsmahlung als Mahlhilfsmittel flüssige Mahlhilfsmittel, Wachse und/oder spröde Pulver zugesetzt werden.
- 20 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Mahlhilfsmittel um Paraffin-Öl, Paraffin-Wachs, Metallpulver, Legierungspulver, Metallsulfid, Salz und/oder Hartstoffpulver handelt.
- 25 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Mahlhilfsmittel während der Zerkleinerungsmahlung in-situ erzeugt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Erzeugung des Mahlhilfsmittels durch Zugabe eines Reaktionsgases erfolgt, das unter den Bedingungen der Zerkleinerungsmahlung mit dem Ausgangspulver unter Bildung einer spröden Phase reagiert.
- 30 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Deagglomeration in einer Gas-Gegenstrahl-Mühle, einem Ultraschallbad, einem Knetter oder einem Rotor-Stator durchgeführt wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Deagglomeration in Gegenwart einer oder mehrerer Flüssigkeiten, Dispergierhilfsmitteln und/oder Bindern durchgeführt wird.

5 15. Metall-, Legierungs- und Verbundpulver mit einem mittleren Partikeldurchmesser D50 von höchstens 25 µm, bestimmt mittels des Partikelmessgeräts Microtrac® X100 gemäß ASTM C 1070-01, erhältlich nach einem Verfahren gemäß eines der Ansprüche 1 bis 14.

10 16. Metall-, Legierungs- oder Verbundpulver mit einem mittleren Partikeldurchmesser D50 von höchstens 25 µm, bestimmt mittels des Partikelmessgeräts Microtrac® X100 gemäß ASTM C 1070-01, dadurch gekennzeichnet, dass die Schwindung, bestimmt mittels Dilatometer gemäß  
15 DIN 51045-1, bis zum Erreichen des Schwindungsmaximums mindestens das 1,05-fache der Schwindung eines mittels Verdüsen hergestellten Metall-, Legierungs- oder Verbundpulvers gleicher chemischer Zusammensetzung und gleichen mittleren Partikeldurchmessers D50 aufweist, wobei das zu untersuchende Pulver vor der Messung der Schwindung auf eine Pressdichte von 50 % der theoretischen Dichte verdichtet wird.

20

**Verfahren zur Herstellung feiner Metall-, Legierungs- und Verbundpulver**

**Z u s a m m e n f a s s u n g**

Verfahren zur Herstellung von Metall-, Legierungs- und Verbundpulvern mit einem mittleren Partikeldurchmesser D50 von höchstens 25 µm aus einem Ausgangspulver mit größerem mittleren Partikeldurchmesser, wobei die Partikel des Ausgangspulvers in einem Deformationsschritt zu plättchenförmigen Partikeln verarbeitet werden, deren Verhältnis von Partikeldurchmesser zu Partikeldicke zwischen 10 : 1 und 10000 : 1 beträgt, und die plättchenförmigen Partikel einer Zerkleinerungsmahlung in Gegenwart eines Mahlhilfsmittels unterworfen werden, und so erhältliche Metall-, Legierungs- und Verbundpulver.

Hierzu Fig. 6

Fig. 1

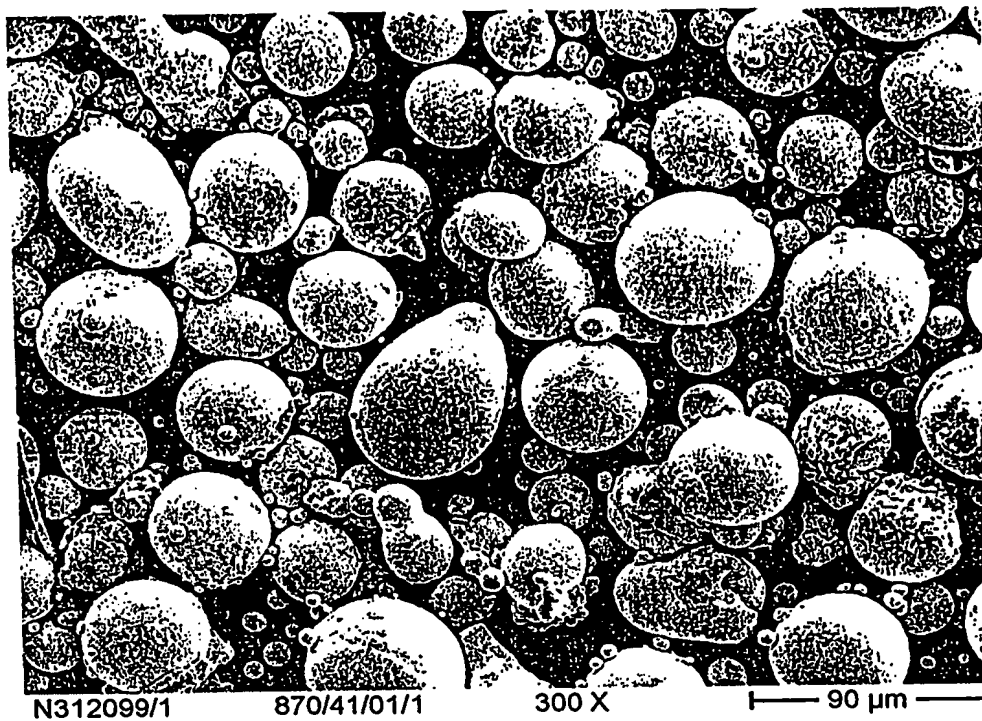


Fig. 2

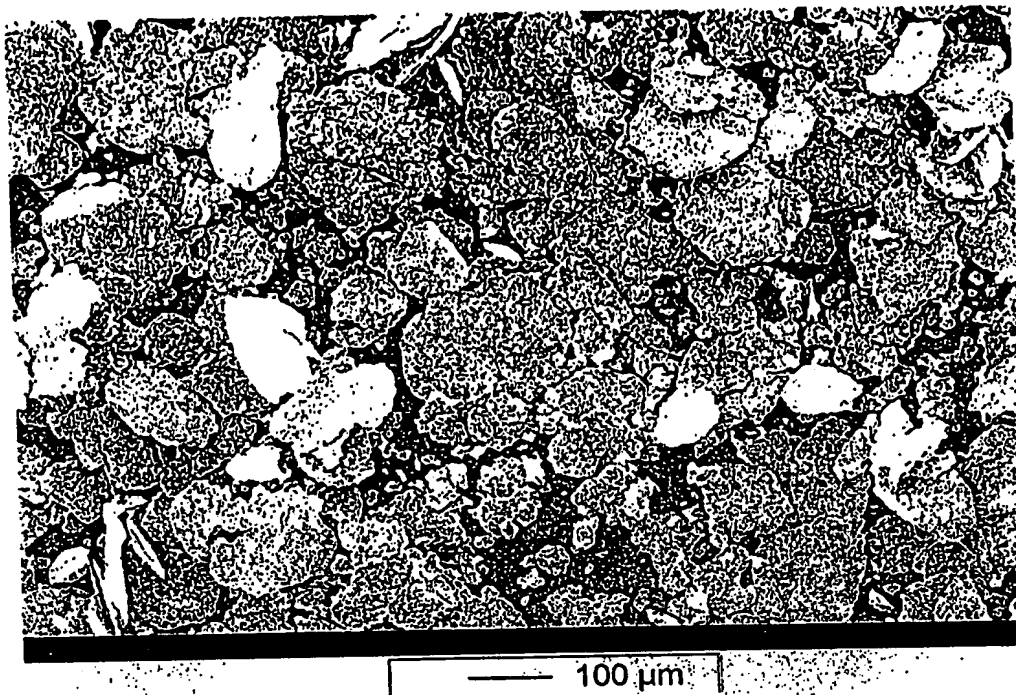
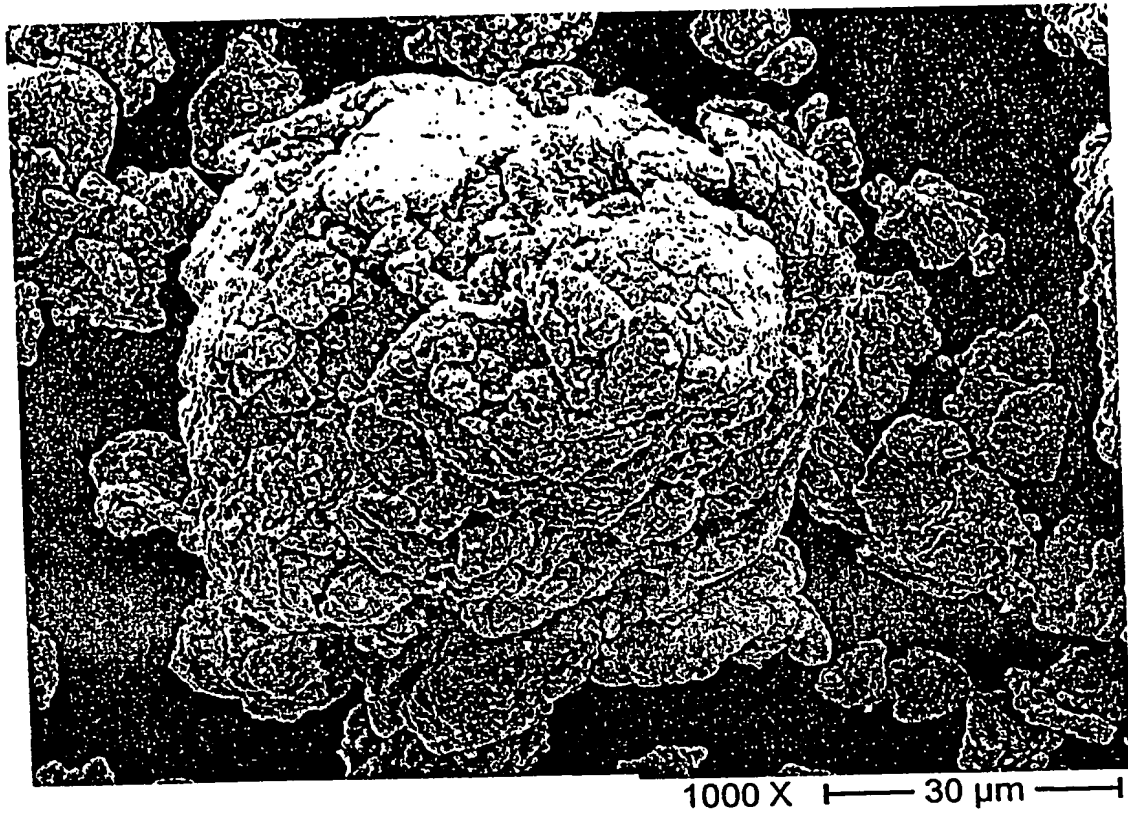
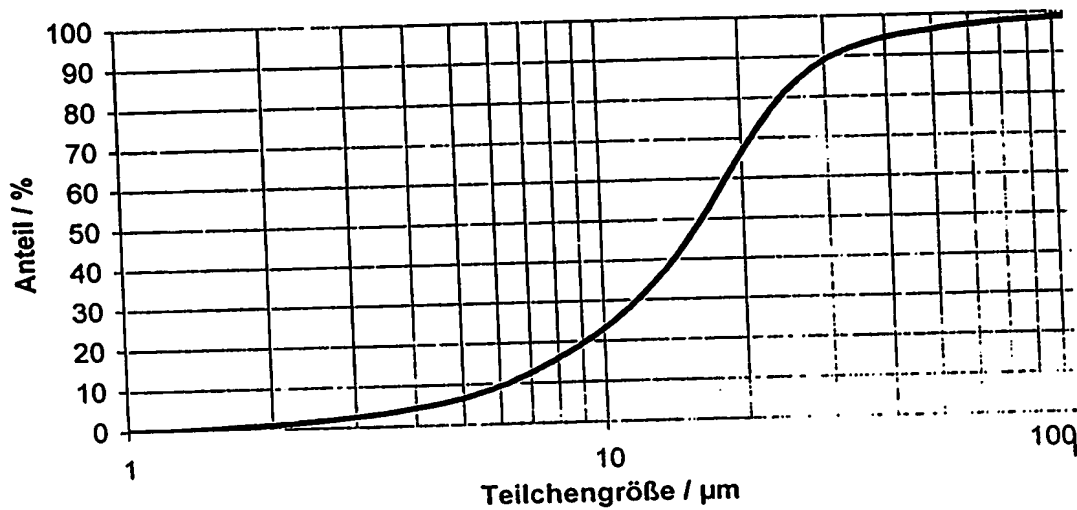


Fig. 3



**Teilchengrößen, nach Microtrac X 100 und ISO  
13320/1 (kummulativ) / Nimonic 90**



**Teilchengrößenverteilung nach Microtrac X 100  
und ISO 13320/1 / Nimonic 90**

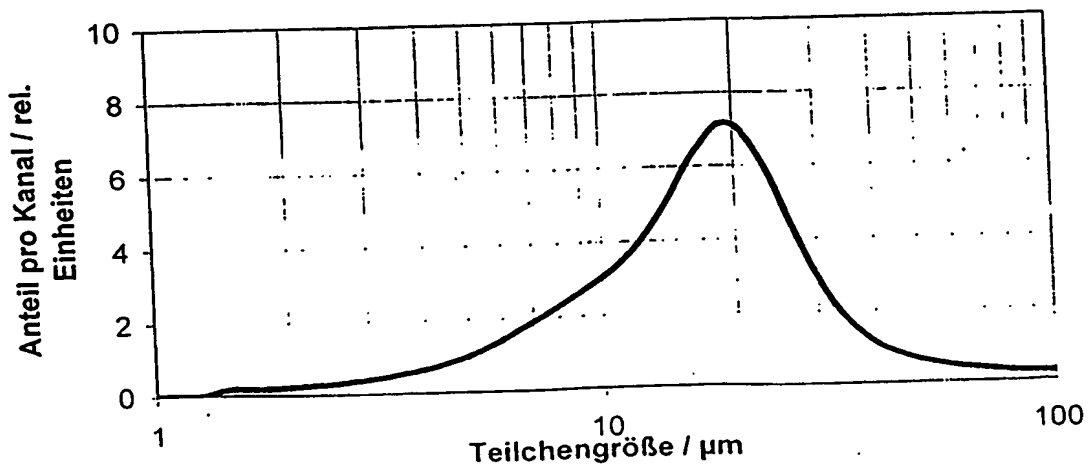


Fig. 5:

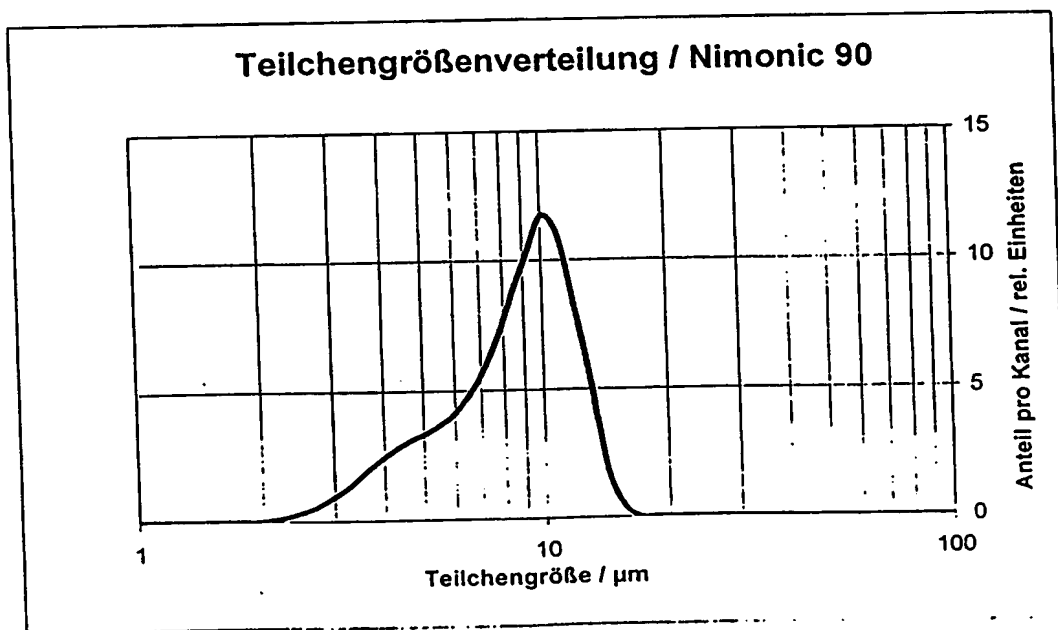
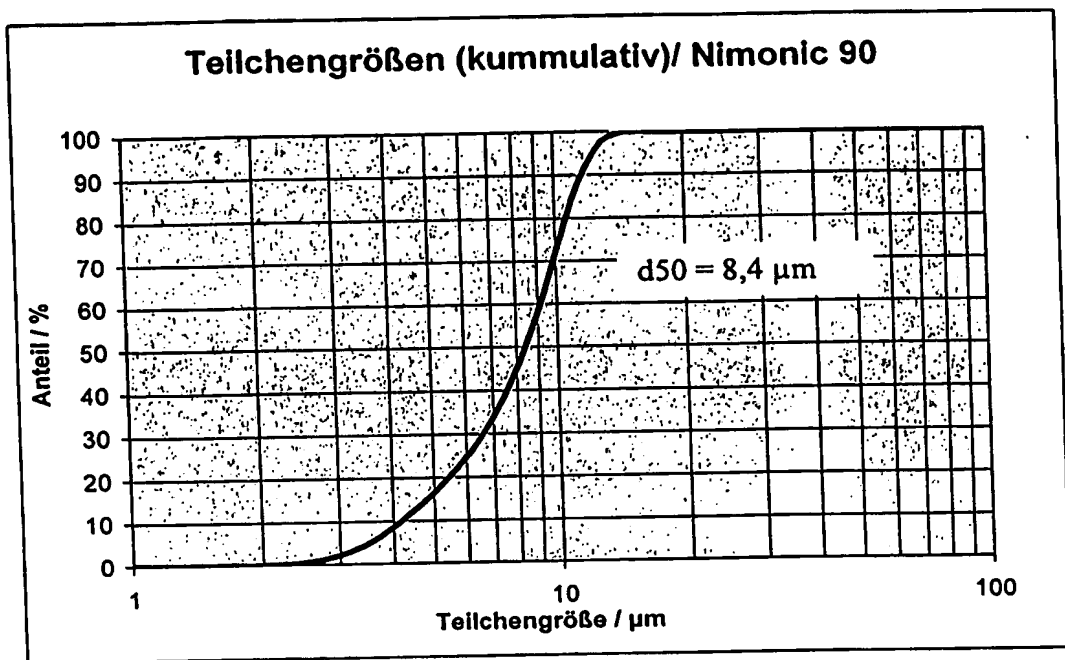




Fig. 6

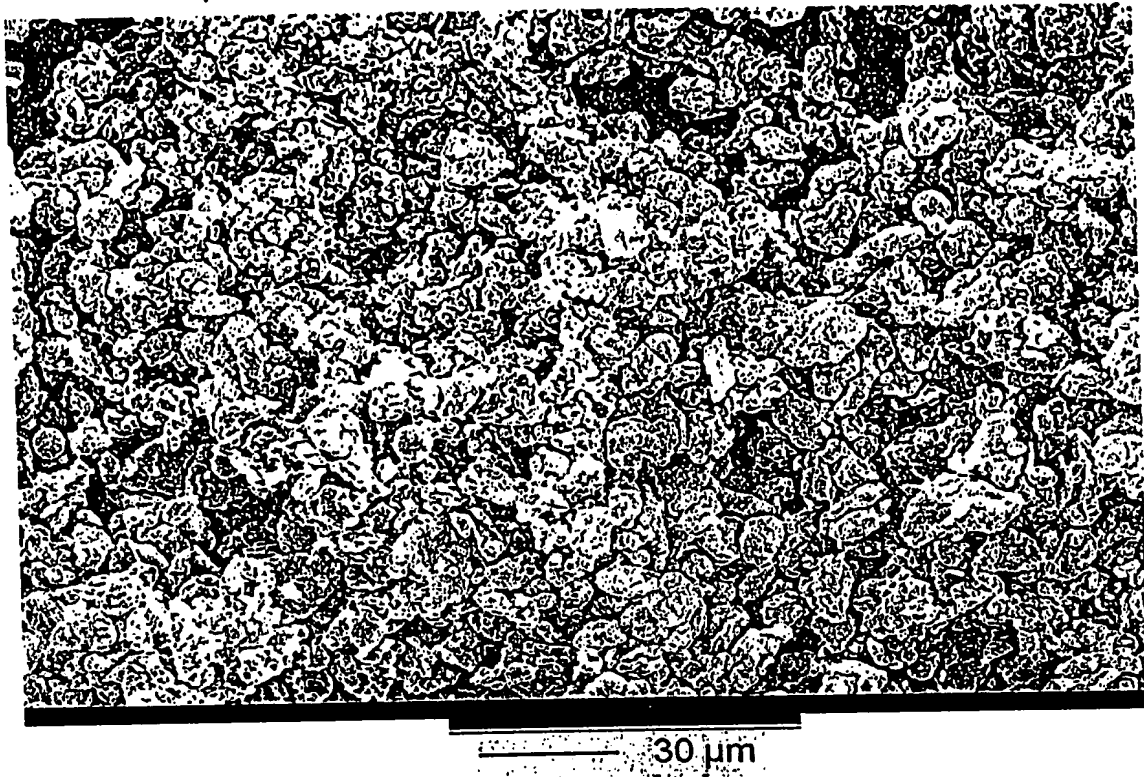
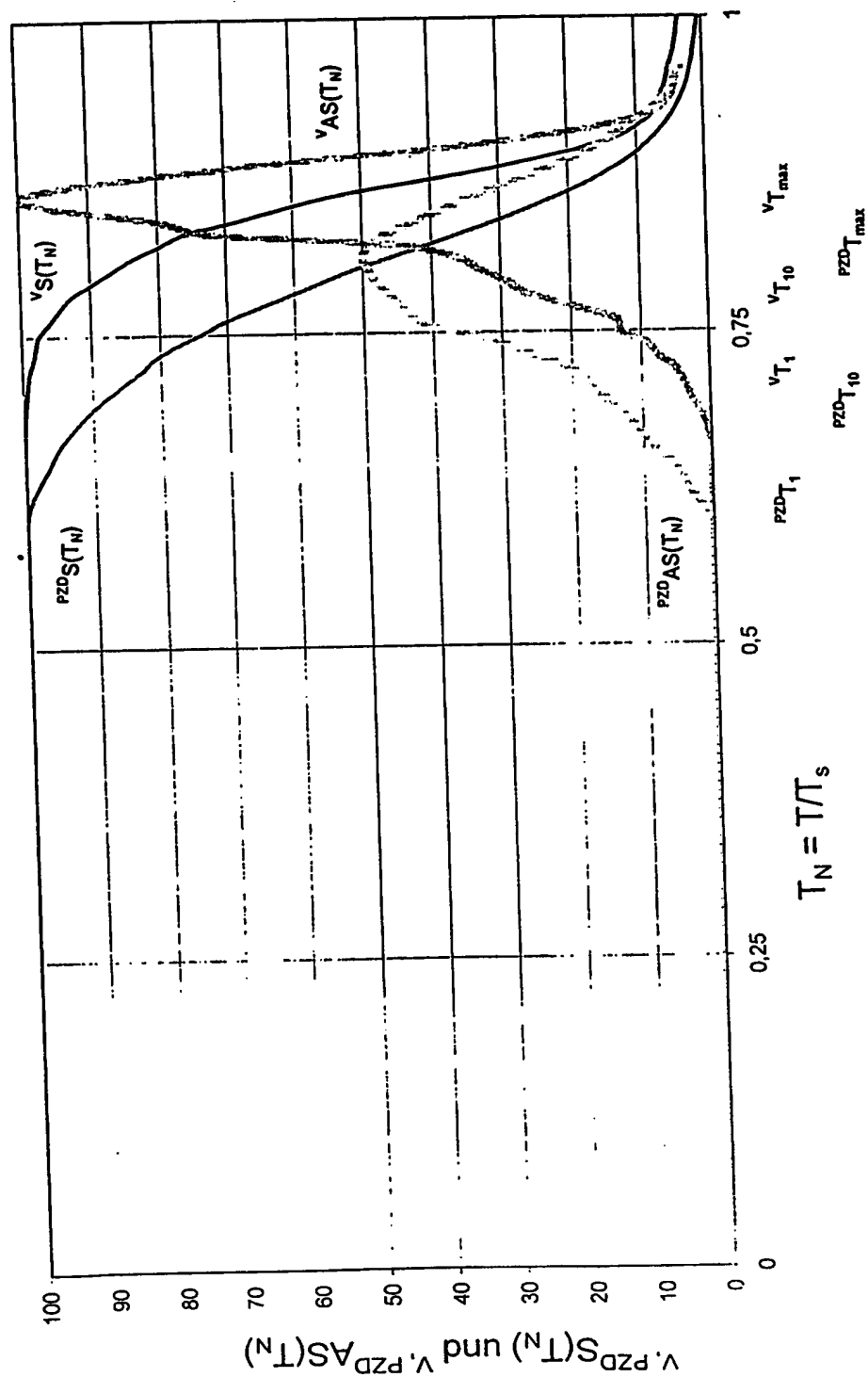


Fig. 7



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**